

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ  
ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION  
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

MIKROSENZORY PLYNŮ ZALOŽENÉ NA  
SAMOUSPOŘÁDANÝCH 3D NANOVRSTVÁCH OXIDŮ KOVŮ

GAS MICROSENSORS BASED ON SELF-ORGANIZED 3D METAL-OXIDE NANOFILMS

DISERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Zdeněk Pytlíček

BRNO 2017



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

## ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

## MIKROSENZORY PLYNŮ ZALOŽENÉ NA SAMOUSPOŘÁDANÝCH 3D NANOVRSTVÁCH OXIDŮ KOVŮ

GAS MICROSENSORS BASED ON SELF-ORGANIZED 3D METAL-OXIDE NANOFILMS

## DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Zdeněk Pytlíček

### ŠKOLITEL

SUPERVISOR

Ing. Jan Prášek, Ph.D.

### ŠKOLITEL SPECIALISTA

CO-SUPERVISOR

Dr. Alexander Mozalev

BRNO 2017

## ABSTRAKT

Tato disertační práce se zabývá vývojem a výrobou mikrosenzorů plynů s využitím nové trojrozměrné (3D) nanostrukturované polovodivé vrstvy z oxidů kovů, která efektivně využívá výhod anorganických materiálů připravených snadno dostupnými elektrochemickými výrobními technikami bez použití litografie.

Citlivá vrstva je vytvořena anodizací kovové dvojvrstvy Al/Nb naprášené na SiO<sub>2</sub>/Si substrátu skrze masku z porézní anodizované aluminy. Běžně se skládá z 200 nm tlusté vrstvy NbO<sub>2</sub> propojující pole k ní kolmo orientovaných a prostorově oddělených Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanosloupků o šířce ~50 nm, délce až 900 nm a celkovým počtem přibližně  $8 \cdot 10^9$  sloupků·cm<sup>-2</sup>. Nanosloupky fungují jako polovodivé nanokanálky jejichž rezistivita je vysoce citlivá na reakce probíhající na povrchu a rozhraní vrstvy. V rámci nového uspořádání senzoru byly na povrchu pole nanosloupků připraveny Pt nebo Au strukturované elektrody realizované pomocí běžných mikrotechnologických nebo elektrochemických depozičních technik, následované selektivním odleptáním vrstvy aluminy. Pro charakterizaci detekčních schopností byla struktura senzoru upevněna do standardního pouzdra TO-8 a elektricky propojena s využitím techniky drátového kontaktování.

Elektrické charakterizace 3D nanovrstvy z oxidů niobu odhalily asymetrickou závislost vodivosti způsobenou Schottkyho bariérou vzniklou na rozhraní Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nebo Au/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Při detekci vodíku a amoniaku byl zkoumán vliv struktury a složení citlivé vrstvy na elektrické a detekční schopnosti se zaměřením na citlivost, selektivitu, detekční limity a rychlost odezvy/zotavení. Rychlá a intenzivní odezva na H<sub>2</sub> potvrdila potenciál využití 3D nanovrstvy z oxidů niobu jako citlivé vrstvy pro senzorické aplikace.

Na počítači provedené mikrofluidní simulace difuze plynů do 3D nanovrstvy předpovídají možnost značného zlepšení detekčních schopností použitím perforované horní elektrody, a to optimalizací morfologie vrstvy, úpravou krystalické struktury a vhodnou úpravou návrhu elektrody. Předběžné experimenty prokázaly, že i další 3D nanovrstvy připravené z kovových dvojvrstev jako Al/W mají vysokou perspektivu při využití v pokročilých senzorických aplikacích.

Techniky a materiály využité v této práci jsou vhodné pro vývoj technologicky jednoduchého, ekonomického a pro životní prostředí ohleduplného řešení mikro- a nanozařízení, kde použití definovaných nanokanálků pro nosiče náboje a povrchové reakce může přinést značné výhody.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Anodizace, porézní anodizovaná alumina, polovodivé oxidy kovů, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3D nanovrstva, senzor plynů, mikroobrábění, modelování, mikrofluidika, vodík

## ABSTRACT

This dissertation concerns the development, fabrication and integration in a gas sensing microdevice of a novel 3-dimensional (3D) nanostructured metal-oxide semiconducting film that effectively merges the benefits of inorganic nanomaterials with the simplicity offered by non-lithographic electrochemistry-based preparation techniques.

The film is synthesized via the porous-anodic-alumina-assisted anodizing of an Al/Nb metal bilayer sputter-deposited on a SiO<sub>2</sub>/Si substrate and is basically composed of a 200 nm thick NbO<sub>2</sub> layer holding an array of upright-standing spatially separated Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocolumns, being ~50 nm wide, up to 900 nm long and of  $8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  population density. The nanocolumns work as semiconducting nano-channels, whose resistivity is greatly impacted by the surface and interface reactions. Either Pt or Au patterned electrodes are prepared on the top of the nanocolumn array using an innovative sensor design realized by means of microfabrication technology or via a direct original point electrodeposition technique, followed by selective dissolution of the alumina overlayer. For gas-sensing tests the film is mounted on a standard TO-8 package using the wire-bonding technique.

Electrical characterization of the 3D niobium-oxide nanofilm reveals asymmetric electron transport properties due to a Schottky barrier that forms at the Au/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> interface. Effects of the active film morphology, structure and composition on the electrical and gas-sensing performance focusing on sensitivity, selectivity, detection limits and response/recovery rates are explored in experimental detection of hydrogen gas and ammonia. The fast and intensive response to H<sub>2</sub> confirms the potential of the 3D niobium-oxide nanofilm as highly appropriate active layer for sensing application.

A computer-aided microfluidics simulation of gas diffusion in the 3D nanofilm predicts a possibility to substantially improve the gas-sensing performance through the formation of a perforated top electrode, optimizing the film morphology, altering the crystal structure and by introducing certain innovations in the electrode design. Preliminary experiments show that a 3D nanofilm synthesized from an alternative Al/W metal bilayer is another promising candidate for advanced sensor applications.

The techniques and materials employed in this work are advantageous for developing technically simple, cost-effective and environmentally friendly solutions for practical micro- and nanodevices, where the well-defined nano-channels for charge carriers and surface reactions may bring unprecedented benefits.

## KEYWORDS

Anodizing, Porous Anodic Alumina, Semiconductor Metal Oxides, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3D Nanofilm, Gas Sensor, Microfabrication, Modeling, Microfluidics, Hydrogen



## **BIBLIOGRAFICKÉ CITACE**

PYTLÍČEK, Z., *Mikrosenzory plynů založené na samouspořádaných 3D nanovrstvách oxidů kovů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2017. 162 s. Vedoucí dizertační práce Ing. Jan Prášek, Ph.D., školitel specialista Dr. Alexander Mozalev.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem svoji disertační práci na téma „Mikrosenzory plynů založené na samouspořádaných 3D nanovrstvách oxidů kovů“ vypracoval samostatně, pod vedením školitele Ing. Jana Práška, Ph.D. a školitele specialisty Dr. Alexandra Mozaleva, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou v práci všechny citovány a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené disertační práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této disertační práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujícího autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 31. ledna 2017

.....

Ing. Zdeněk Pytlíček

## PODĚKOVÁNÍ

Rád bych na tomto místě poděkoval školiteli Ing. Janu Práškoví, Ph.D. za podporu a metodické vedení během disertační práce a celého mého postgraduálního studia. Dr. Alexandru Mozalevovi za pomoc s přípravou 3D nanostrukturovaných citlivých vrstev a poskytnutí cenných rad z oblasti elektrochemie a zasvěcení do systematického vědeckého přístupu k práci. Prof. Jaroslavu Bouškovi, CSc., Dr. Rajneesh Mohanovi a Dr. Stelle Vallejos Vargas za jejich odborné konzultace v oblasti fyzikální chemie a materiálových věd. Dr. Márii Bendové a Ing. Marianu Márikovi za poskytnutí praktických zkušeností a pomoc při přípravě funkčních vzorků mikrosenzorů plynů. Ing. Boleslavu Psotovi a Ing. Petru Burdovi za poskytnuté konzultace v oblasti simulačních technik proudění plynů. Doc. Jaromíru Hubálkovi za vytvoření vědeckého zázemí a všem členům výzkumné skupiny LabSensNano, kterou vytvořil a kteří mi byli nápomocni při realizaci cílů předkládané práce. V neposlední řadě patří mé velké poděkování rodičům za jejich trpělivost a nemalou podporu v průběhu celého mého dosavadního studia.

Tato práce vznikla dále za významné podpory z projektů:

- Centrum senzorických, informačních a komunikačních systémů (SIX),
- Perspektivní využití nových senzorických technologií a obvodů pro zpracování senzorických signálů (FEKT-S-11-16),
- Nové typy elektronických obvodů a senzorů pro specifické aplikace (FEKT-S-14-2300),
- Vzdělávací a výzkumná partnerská síť v medicíně, biomedicíně a přístrojové technice (MEDTECH),
- Budování výzkumných týmů a rozvoj univerzitního vzdělávání výzkumných odborníků pro mikro- a nanotechnologie (NANOTEAM),
- Vytváření a vlastnosti vrstev nových samouspořádaných 3D nanostruktur ze smíšených oxidů pro využití v pokročilých mikrosoučástkách „AnoNanoFilm“ (GA14-29531S),
- CEITEC – open access (LM2011020),
- Podpora tvorby excelentních týmů mezioborového výzkumu na VUT (EE2.3.30.0005).

Tato práce vznikla v rámci centra CEITEC – Středoevropského technologického institutu s intenzivní pomocí výzkumné infrastruktury financované projektem CZ.1.05/1.1.00/02.0068 z Evropského fondu regionálního rozvoje.

Výzkum popsáný v této disertační práci byl realizován v laboratořích podpořených z projektu SIX; registrační číslo CZ.1.05/2.1.00/03.0072, operační program Výzkum a vývoj pro inovace.

## Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod.....</b>	<b>11</b>
1.1	Motivace.....	11
1.2	Osnova.....	13
<b>2</b>	<b>Současný stav poznání .....</b>	<b>14</b>
2.1	Charakteristické parametry senzorů plynů .....	14
2.2	Podstata detekce plynů s použitím vrstev polovodivých oxidů kovů.....	15
2.3	Citlivost a selektivita senzorů plynů s polovodivými oxidy kovů .....	18
2.4	Vlastnosti polovodivých materiálů ovlivňující parametry senzorů.....	19
2.4.1	Nejčastěji používané oxidy kovů .....	20
2.4.2	Hustota povrchových stavů .....	20
2.4.3	Struktura materiálu .....	21
2.4.4	Zvýšení katalytické aktivity .....	27
2.4.5	Typ vodivosti.....	28
2.4.6	Šířka zakázaného pásu .....	28
2.4.7	Elektrická vodivost.....	29
2.5	Popis difuze plynu a jeho interakce na povrchu citlivé vrstvy .....	29
2.5.1	Proces adsorpce/desorpce.....	30
2.5.2	Problematika difuze.....	32
2.6	Nejčastěji používaná uspořádání senzorů plynů s polovodivými materiály.....	33
2.6.1	Senzory plynů s tenkou nebo tlustou vrstvou citlivého materiálu.....	34
2.6.2	Senzory plynů s nanostrukturovaným povrchem .....	35
<b>3</b>	<b>Cíle disertační práce.....</b>	<b>39</b>
<b>4</b>	<b>Experimentální část.....</b>	<b>41</b>
4.1	Použité simulační prostředky .....	41
4.1.1	Simulace proudění plynu v okolí citlivé vrstvy senzoru .....	41
4.1.2	Teoretické stanovení elektrických vlastností použitého materiálu.....	43
4.2	Příprava mikrosenzorů plynů s 3D nanostrukturovanou vrstvou .....	44
4.2.1	Příprava citlivé nanovrstvy tvořené polem nanosloupků oxidů niobu .....	44
4.2.2	Příprava horní elektrody.....	48
4.2.3	Leptání nanoporézní masky z oxidu hlinitého.....	51
4.2.4	Dělení funkčních vzorků senzorů plynů pomocí laseru .....	51
4.2.5	Kontaktování .....	51
4.3	Charakterizace funkčních vzorků senzorů plynů .....	52
4.3.1	Kontaktní měření 3D profilu povrchu .....	52
4.3.2	Optická inspekce .....	52
4.3.3	SEM a EDX analýzy .....	52
4.3.4	Stanovení ampérovoltových charakteristik .....	53

4.3.5	Charakterizace dielektrických vlastností .....	54
4.3.6	Aparatura pro charakterizaci senzorů plynů .....	55
<b>5</b>	<b>Výsledky a diskuze .....</b>	<b>60</b>
5.1	Návrh nového uspořádání mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou ...	60
5.2	Modelování detekčních vlastností zvoleného uspořádání .....	62
5.2.1	Okrajové podmínky použitých modelů .....	63
5.2.2	Výsledky DSMC pro molekulární proudění .....	65
5.2.3	Studie rychlosti difuze plynů k aktivnímu povrchu pro tři vybraná uspořádání .....	68
5.3	Příprava funkčních vzorků mikrosenzorů plynů s 3D nanovrstvou .....	72
5.3.1	Příprava 3D nanostrukturované citlivé vrstvy technikou anodické oxidace kovů .....	73
5.3.2	Příprava horní elektrody technikou naprašování .....	77
5.3.3	Příprava horní elektrody s dodatečnou SiO <sub>2</sub> izolační vrstvou technikou naprašování ...	82
5.3.4	Příprava horní elektrody technikou elektrochemické depozice .....	95
5.3.5	Dělení funkčních vzorků mikrosenzorů plynů laserovým paprskem .....	98
5.3.6	Selektivní leptání Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanostrukturované masky .....	99
5.3.7	Kontaktování a pouzdření funkčních vzorků mikrosenzorů plynů .....	107
5.4	Elektrické vlastnosti funkčních vzorků mikrosenzorů plynů .....	109
5.4.1	Ampérvoltové charakteristiky .....	110
5.4.2	Experimentální stanovení šířky zakázaného pásu energií Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nanosloupků .....	115
5.4.3	Teoretické stanovení pásové struktury nanostrukturovaných oxidů niobu .....	116
5.4.4	Dielektrické vlastnosti .....	118
5.5	Detekční vlastnosti mikrosenzorů plynů s 3D nanovrstvou Nb <sub>x</sub> O <sub>x</sub> .....	122
5.5.1	Detekční vlastnosti mikrosenzorů plynů s naprašovanou horní elektrodou .....	123
5.5.2	Charakterizace mikrosenzorů plynů s perforovanou horní elektrodou .....	128
5.5.3	Mechanismus detekce plynů .....	130
5.5.4	Porovnání detekčních vlastností vyrobených mikrosenzorů plynů .....	132
<b>6</b>	<b>Závěry a doporučení pro další vývoj práce .....</b>	<b>134</b>
	<b>Seznam použitých symbolů a zkratk .....</b>	<b>139</b>
	<b>Seznam tabulek .....</b>	<b>141</b>
	<b>Seznam obrázků .....</b>	<b>142</b>
	<b>Seznam použité literatury .....</b>	<b>151</b>
	<b>Curriculum Vitae .....</b>	<b>162</b>

## 1 Úvod

Tato disertační práce přináší poznatky získané během návrhu a realizace nového mikrosenzoru plynů založeného na trojrozměrně (3D) uspořádaných nanostrukturovaných vrstvách připravených pomocí anodické oxidace kovů. Princip funkce zde zkoumaných senzorů spočívá ve změně vodivosti citlivé vrstvy tvořené polovodivými oxidy kovů, která je vyvolaná interakcí s molekulami plynů okolní atmosféry [1]. Zde navržené uspořádání vertikálně nad sebou umístěných elektrod je unikátní v tom, že při detekci umožňuje efektivní využití velkého množství polovodivých nanosloupků tvořených oxidy kovů a to po celé jejich délce. Obecně nanostrukturované polovodivé materiály přináší příležitost pro zlepšení parametrů senzorů plynů, jako jsou snížení energetické náročnosti, zvýšení citlivosti, selektivity, rychlosti odezvy a celkové stability součástek. V souvislosti s využitím nanostrukturovaných materiálů se také často uvádí přednost většího poměru povrchu k objemu vlastního materiálu v porovnání s jinými materiály a tím i zvýšeného rozsahu detekce.

V rámci návrhu nového uspořádání senzoru plynů jsou zde prezentovány možnosti využití nejnovějších teoretických poznatků z oblasti mikrofluidiky a jejich aplikace při modelování distribuce plynu v bezprostředním okolí citlivé vrstvy. Teoretické určení charakteru proudění plynu v okolí nanostrukturované citlivé vrstvy přináší nezbytné informace vedoucí k cílenému zlepšování parametrů jako rychlost odezvy a rychlost regenerace senzoru. Pro přípravu funkčních vzorků zde navržených senzorů plynů byly vybrány doposud málo prozkoumané polovodivé oxidy niobu ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) a to zejména kvůli jejich unikátním vlastnostem a předpovídanému potenciálu pro uplatnění v senzorice [2-4]. Pro přípravu citlivé nanovrstvy tvořené uspořádaným polem nanosloupků z  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  byla zvolena relativně levná metoda anodické oxidace hliníku (AAO) provedené na dvojvrstvě kovů Al/Nb s následnou reanodizací, která nevyžaduje při výrobě 3D nanovrstev využití náročných litografických procesů. S cílem vytvoření jednoduché, levné a snadno integrovatelné součástky pro detekci plynů bylo v rámci celého návrhu zohledněno využití konvenčních mikrotechnologických postupů jako jsou fotolitografické obrábění a depozice materiálů pomocí naprašování. V závěru práce jsou uvedeny elektrické charakteristiky a detekční parametry připravených funkčních vzorků zde navržených mikrosenzorů plynů s 3D nanovrstvou se zaměřením na detekci vodíku.

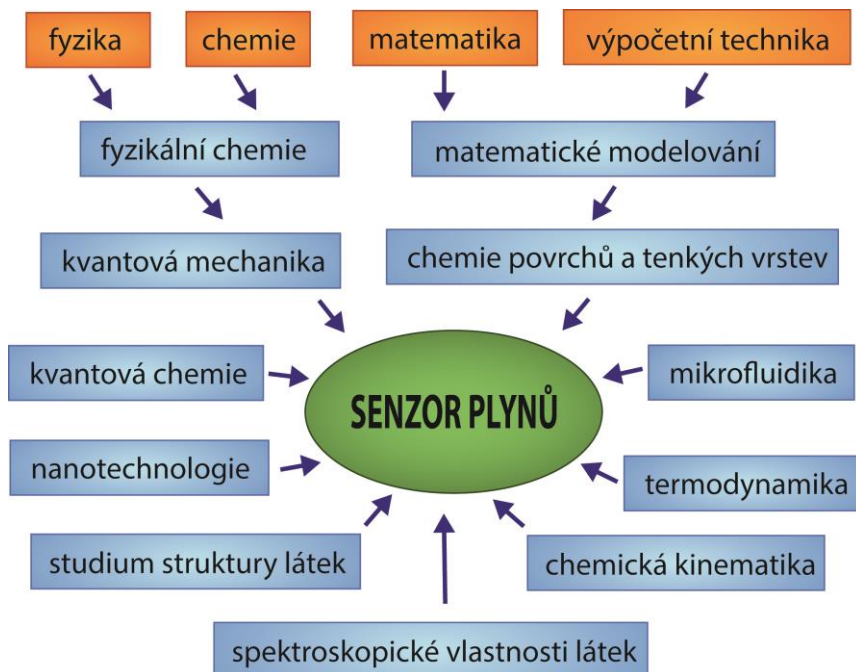
### 1.1 Motivace

Senzorika dnes patří mezi klíčové technologie budoucnosti se stále narůstajícím počtem aplikací. Senzory plynů nacházejí uplatnění v oblastech jako řízení technologických procesů, v lékařství, v automobilovém průmyslu a mnoha dalších. Podle nejnovějších dat firmy MarketsAndMarkets, (US), která je celosvětově jednou z největších v oblasti průzkumu trhu, v roce 2021 bude celosvětově objem trhu se senzory plynů představovat 4,06 miliardy amerických dolarů. Hlavním tahounem zvýšené poptávky po senzorech plynů bude zejména narůstající všeobecný zájem a nová nařízení v oblasti monitorování kvality životního prostředí. Tyto aplikace jsou spojeny s požadavkem vývoje rychlých a citlivých senzorů s vysokou selektivitou, a zároveň s nízkými pořizovacími náklady.



V současnosti lze mezi nejvýznamnější hráče na trhu s detektory a analyzátory plynů zařadit firmy jako Honeywell International, Inc., (US), ABB Ltd., (CH), General Electric CO., (US), Emerson Electric CO., (US), Figaro Engineering Inc., (JP) a Drägerwerk AG & Co. KGaA, (DE). Nejvíce rozšířenými senzory plynů dle principu funkce jsou senzory elektrochemické, infračervené, polovodičové, katalytické a laserové [1,5,6]. Ucelený přehled všech dnes používaných principů detekce s podrobným popisem lze najít v prvním svazku knižní série napsané Dr. Ghenadii Korotchenkovem s názvem Chemické senzory [7].

Polovodičové senzory plynů založené na oxidech kovů v porovnání s ostatními principy detekce přináší především výhody dlouhé životnosti a nízkých výrobních nákladů. Polovodičové součástky umožňují snadnou integraci v rámci vývoje elektronických zařízení. Velkou nevýhodou současných polovodičových senzorů je zejména nízká selektivita detekovaných plynů a problematická dlouhodobá stabilita odezvy. Dříve zavedená uspořádání jsou vylepšována od sofistikovaného využívání senzorových polí až po řízení parametrů senzorů na atomární úrovni. Vzhledem k současnému stavu vědění se jedná o názornou ukázkou vysoce interdisciplinární oblasti vědeckého výzkumu s nemalým potenciálem dalšího rozvoje. Pro lepší představu interdisciplinarit řešení tématu práce je na obrázku 1.1 naznačeno spektrum vědeckých disciplín, které lze zahrnout do cíleného návrhu nanostrukturovaného senzoru plynů.



**Obrázek 1.1:** Základní vědecké disciplíny, které naleznou uplatnění při výzkumu mikrosenzorů plynů založených na 3D nanostrukturovaných polovodivých materiálech.

I přes mnoho publikovaných prací představuje výzkum senzorů plynů využívajících jako citlivý materiál nanostrukturované polovodivé oxidy kovů stále výzvu pro zdokonalení. S využitím veškerých dostupných moderních technik lze najít nová řešení a získat nové znalosti, které lze uplatnit i v mnoha dalších vědeckých oborech.

## 1.2 Osnova

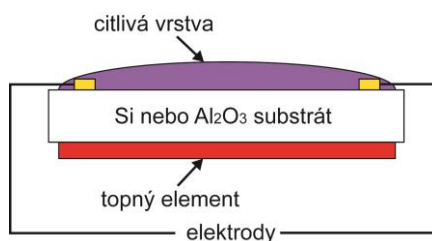
Předkládaná práce obsahuje komplexní pohled na problematiku mikrosenzorů plynů využívajících k detekci polovodivé 3D nanostrukturované materiály a navrhuje nové postupy pro vytváření dokonalejších senzorů plynů. Je členěna následovně:

- Kapitola 1: Úvod – seznámení s tématem a motivací pro vytvoření předkládané práce.
- Kapitola 2: Současný stav poznání – přináší stručný přehled dostupných znalostí v oblasti senzorů plynů založených na materiálech z polovodivých oxidů kovů, nejnovějších trendů výzkumu a nejčastěji používaných uspořádání těchto součástek.
- Kapitola 3: Cíle práce – na základě současného stavu poznání jsou vytyčeny dílčí cíle práce zaměřené na vývoj v oblasti návrhu a výroby miniaturizované součástky pro detekci plynů využívající polovodivých oxidů kovů.
- Kapitola 4: Experimentální část – popis prostředků použitých při návrhu, výrobě a charakterizaci funkčních vzorků senzorů plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  a vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami.
- Kapitola 5: Výsledky a diskuze – představuje návrh nového uspořádání mikrosenzoru plynů s 3D citlivou nanosvrstvou a poznatky získané při jeho realizaci. Jsou zde uvedeny materiálové a strukturální charakteristiky pořízené během výroby funkčních vzorků pro tři různé návrhy uspořádání mikrosenzoru. V závěru jsou pro vybrané funkční vzorky mikrosenzorů plynů uvedeny elektrické, dielektrické a detekční charakteristiky.
- Kapitola 6: Závěr a doporučení pro pokračování v navazujícím výzkumu.

## 2 Současný stav poznání

Jev, kdy adsorpce určitých plynů na povrchu polovodivých oxidů kovů (MOX) vyvolá významnou změnu elektrické vodivosti tohoto materiálu, byl vypořizován již v první polovině minulého století [1]. Všeobecně přijímaný model připisuje změnu vodivosti zejména oblastem prostorových nábojů vznikajících v důsledku interakce molekul plynů s povrchem citlivého materiálu. Tento materiál se v literatuře také často označuje jako aktivní materiál. Aby docházelo k chemickým reakcím, a to zejména redoxním s okolním plynem, je nutné citlivý materiál vyhřívat pomocí topného elementu na teploty běžně vyšší než 200 °C [7,8]. Protože se jedná o velice rozsáhlou problematiku sahající od povrchových procesů a fyzikální chemie přes materiálové vědy až po nanovědy na úrovni kvantové teorie, není možné ani v rámci několika knih zahrnout vyčerpávající popis celé problematiky. Typickou strukturu senzoru plynů založeného na polovodivých oxidech kovů lze vidět na obrázku 2.1.

V této kapitole bude nejprve popsán obecně přijímaný princip detekce plynů pomocí MOX. Dále budou uvedeny základní vlastnosti použitých polovodivých oxidů kovů ovlivňující detekční schopnosti a nejčastěji používaná uspořádání těchto součástek v klasickém i nanostrukturovaném provedení.



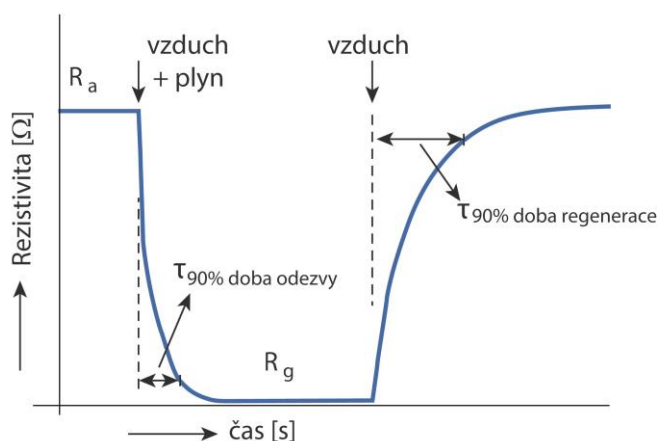
**Obrázek 2.1:** Typická struktura polovodičového senzoru plynů.

### 2.1 Charakteristické parametry senzorů plynů

Pro popis vlastností senzorů plynů je níže uveden výčet nejdůležitějších parametrů uváděných u polovodivých senzorů plynů. Na obrázku 2.2 je zobrazen typický časový průběh rezistivity při detekci plynu s následnou regenerací ilustrující způsob stanovení doby odezvy a regenerace.

- **Citlivost** je míra změny měřeného signálu vyvolaná změnou koncentrace detekovaného plynu a je často reprezentována pomocí kalibrační křivky, respektive jejím sklonem. Někdy je tento parametr nesprávně zaměňován s limitem detekce.
- **Selektivita** udává, zda senzor při detekování reaguje na širokou skupinu vzorků, nebo pouze na jeden specifický vzorek.
- **Stabilita** je schopnost senzoru podávat reprodukovatelné výsledky po určitou časovou periodu. Stabilita zahrnuje zejména udržení konstantních parametrů jako citlivost, selektivita, doba odezvy a doba regenerace.
- **Detekční limit** je nejnižší koncentrace analytu, která může být detekována při daných podmínkách, např. při určité pracovní teplotě.
- **Dynamický rozsah** je rozsah koncentrace analytu mezi detekčním limitem a nejvyšší detekovatelnou koncentrací.

- **Linearita** je relativní odchylka experimentálně stanovené kalibrační křivky od ideálně lineárního průběhu.
- **Rozlišení** je nejmenší koncentrační rozdíl rozeznatelný pomocí senzoru.
- **Doba odezvy** je čas, který senzor potřebuje při skokové změně koncentrace analytu na změnu z nuly ( $R_a$ ) na přesnou hodnotu  $R_g$  odpovídající detekované koncentraci. Vzhledem k exponenciálnímu charakteru a dlouhé době ustálení odezvy bývá často stanovován při dosažení 90 % z hodnoty odezvy (viz obr.2.2).
- **Doba regenerace** je čas, který senzor potřebuje na návrat signálu po detekci analytu zpět na výchozí hodnotu odpovídající nulové koncentraci.
- **Pracovní teplota** je teplota, při které dosahuje senzor maximální citlivosti pro daný plyn.
- **Hystereze** je maximální rozdíl výstupního signálu při změně koncentrace analytu z nulové na maximální hodnotu a nazpět.
- **Životnost** udává dobu, po kterou může senzor bez přestávky spolehlivě pracovat bez zásadního zásahu obsluhy.



**Obrázek 2.2:** Typický průběh odezvy polovodivého senzoru plynů při detekci plynu a následné regeneraci.

## 2.2 Podstata detekce plynů s použitím vrstev polovodivých oxidů kovů

Podstata změny elektrické vodivosti polovodivých oxidů kovů v důsledku chemisorpce molekul plynů byla popsána v mnoha publikacích [1,7,9-13]. Reakce mezi plynem a citlivým materiálem může být dvou typů. První typ reakce probíhá na povrchu citlivého materiálu a je připisován výměně volných elektronů mezi materiálem a adsorbovaným plynem. Druhý typ reakce probíhá uvnitř objemu materiálu a je vyvolán výměnou mezi kyslíkovými ionty plynu a kyslíkovými vakancemi v materiálu. Povrchové reakce většinou probíhají při nižších pracovních teplotách ( $300\text{ °C} \div 500\text{ °C}$ ), zatímco objemové reakce při vyšších teplotách ( $700\text{ °C} \div 900\text{ °C}$ ). Někdy mohou probíhat oba typy chemických reakcí současně [10,14].

Při nízkých teplotách ( $300\text{ °C} \div 500\text{ °C}$ ) adsorbovaný kyslík na povrchu oxidů kovů vytváří kyslíkové ionty, které tak extrahují volné elektrony z polovodičivého materiálu a snižují tím jeho vodivost. Tyto oxidační procesy zahrnují chemisorpci



nebo disociativní chemisorpci

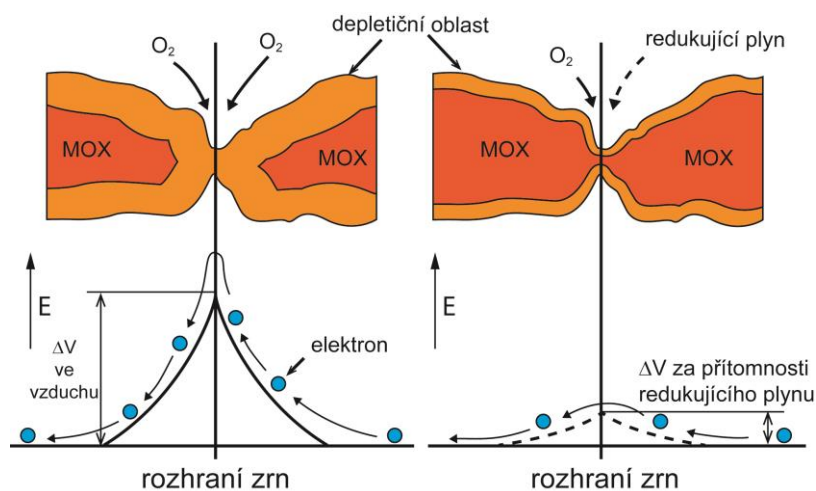


Takto postupně narostlá monovrstva adsorbovaných kyslíkových aniontů vytvoří povrchový náboj ( $Q_s$ ), který vůči zbývajícím volným elektronům uvnitř krystalů představuje odpudivou sílu. Tato odpudivá síla vyvolá přesun ostatních volných elektronů směrem ke středu krystalu a vytváří tak na jeho povrchu depleční vrstvu. Po přesunu elektronů se mezi sousedními krystaly oxidů kovů vytvoří potenciálová bariéra, která následně vyvolá další snížení elektrické vodivosti vrstvy.

Po následném vystavení citlivé vrstvy redukčnímu plynu ( $RE$ ), reagují molekuly tohoto plynu s adsorbovanými ionty kyslíku a uvolní tak dříve zachycené elektrony za současného vzniku nových molekul plynu. Tuto reakci lze popsat obecnou rovnicí



Při reakci redukčního plynu s povrchem polovodičivého materiálu **N-typu** tak dochází ke generaci množství volných elektronů, které způsobí zvýšení vodivosti polovodičivých krystalů. Tato reakce ovlivní potenciálovou bariéru mezi jednotlivými zrnky a tím vyvolá změnu vodivosti celé citlivé vrstvy. Grafické znázornění vzniku depleční vrstvy a následnou změnu vodivosti celé vrstvy lze vidět na obrázku 2.3.



**Obrázek 2.3:** Schematické znázornění vzniku potenciálové bariéry mezi dvěma nanokrystaly. Přítomnost kyslíku na povrchu krystalu zvyšuje velikost potenciálové bariéry (vlevo). Část adsorbovaných atomů kyslíku je uvolněna díky reakci s redukujícím plynem (vpravo) [8,10,14].

Numericky lze šířku vzniklé depleční vrstvy  $l_D$  určit pomocí vztahu

$$l_D = L_D \cdot \left( \frac{e \cdot \Delta V}{k_B \cdot T} \right), \quad (2.4)$$

kde  $e$  je jednotkový náboj elektronu,  $k_B$  je Boltzmanova konstanta,  $T$  je absolutní teplota,  $L_D$  je Debyeho délka a  $\Delta V$  je výška povrchové potenciálové bariéry [15]. Debyeho délka je udávána pomocí vztahu

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot k_B \cdot T}{e^2 \cdot n_0}}, \quad (2.5)$$

kde  $\varepsilon$  je dielektrická konstanta materiálu a  $n_0$  je hustota nosičů náboje. Výška potenciálové povrchové bariéry  $\Delta V$  lze určit pomocí velikosti povrchového náboje  $Q_s$  dle vztahu

$$\Delta V = \frac{Q_s^2}{2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot n_0}. \quad (2.6)$$

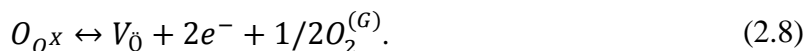
V tomto vodivostním režimu lze citlivost ( $S$ ) vyjádřit jako velikost změny vodivosti ( $\Delta\sigma$ ), která je spojena se změnou koncentrace nosičů náboje ( $\Delta n$ ) a je vyjádřena pomocí vztahu

$$S = \frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta n}{n_0}. \quad (2.7)$$

Na druhou stranu při relativně vysokých teplotách nad ( $T > 500$  °C) excitace povrchových fononů vede ke zvýšené desorpci kyslíku z povrchu citlivého materiálu a v případech, kdy rychlost desorpce kyslíku překoná rychlost chemisorpce, dojde následně k poklesu odezvy senzoru.

V případě oxidujícího plynu, jako je  $\text{NO}_2$ , dochází k opačnému jevu, tedy zvýšení potenciálové bariéry díky adsorpci většího počtu molekul kyslíku na povrchu citlivé vrstvy. Elektrický náboj adsorbovaných  $\text{NO}_2$  molekul je totiž větší než náboj samotných kyslíkových iontů a díky tomu rezistivita citlivé vrstvy vzroste. Naopak u **P-typu** polovodivého materiálu redukující plyn zvýší rezistivitu, zatím co oxidující plyn ji sníží [14]. Pokud nedochází při detekci ke změně krystalické struktury citlivého materiálu, tak jsou všechny uvedené změny vratné.

Obecně většina polovodivých oxidů kovů tvoří nestechiometrické struktury v důsledku nedostatku kyslíku, což v objemu vytváří velké množství kyslíkových vakancí [14]. Kyslíkové vakance při vyšších teplotách (700 °C – 1100 °C) rychle difundují mezi povrchem a objemem zrn kovových oxidů. Tuto reakci mezi molekulami kyslíku v plynné fázi ( $\text{O}_2^{(G)}$ ) a kyslíkovými vakancemi ( $V_{\text{O}}$ ) v objemu materiálu lze vyjádřit obecnou rovnicí

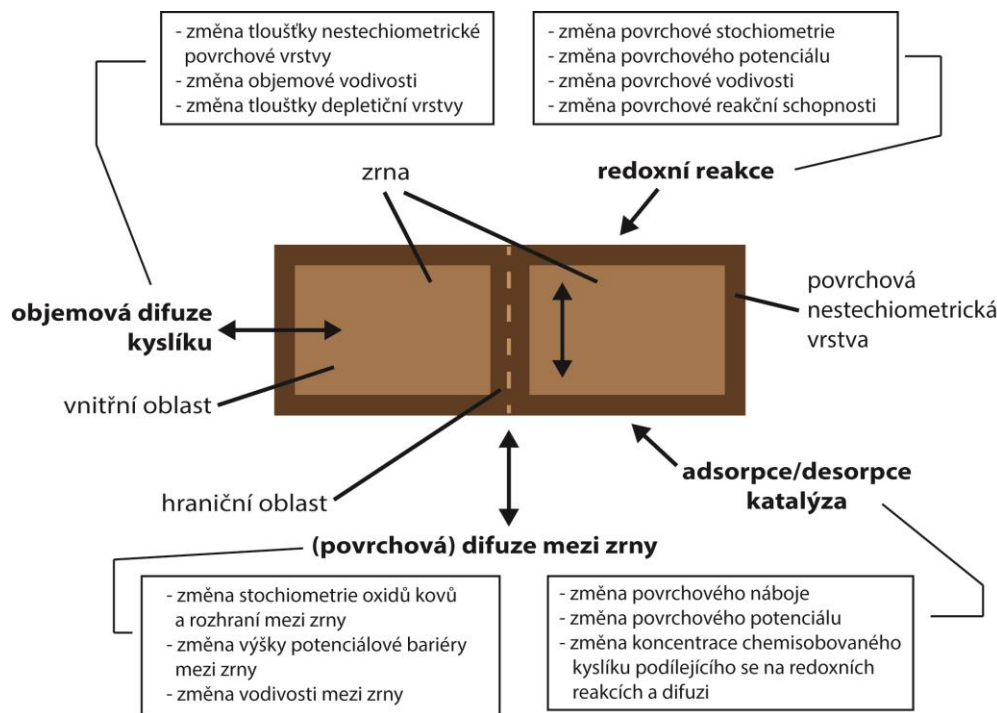


Změna vodivosti v objemu senzoru pak odpovídá změně rovnováhy mezi kyslíkovou aktivitou v oxidu kovu a množstvím kyslíku v okolní atmosféře vyjádřenou parciálním tlakem kyslíku  $P_{\text{O}_2}$ . Běžně se tento vztah vyjadřuje pomocí rovnice

$$\sigma = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) P_{O_2}^{\pm 1/n}, \quad (2.9)$$

kde  $\sigma$  je elektrická vodivost,  $A$  je konstanta a  $E_A$  je aktivační energie vodivosti. Hodnota exponentu  $1/n$  je určena dominantními poruchami v objemu materiálu (např. kyslíkové vakance). Kladné znaménko v exponentu značí P-typ polovodiče, zatímco záporné znaménko značí N-typ polovodiče [16].

Na obrázku 2.4 lze vidět diagram znázorňující výčet procesů probíhající během detekce plynů a jejich vliv na vlastnosti polykrystalických oxidů kovů [16].



**Obrázek 2.4:** Diagram znázorňující procesy probíhající během detekce plynů a jejich vliv na detekční parametry polykrystalických oxidů kovů [16].

Podrobný teoretický popis vodivostního modelu senzorů plynů založených na polovodivých oxidech kovů lze nalézt například v práci Barsana a Weimara [17], nebo Ahlerse a jeho týmu [15].

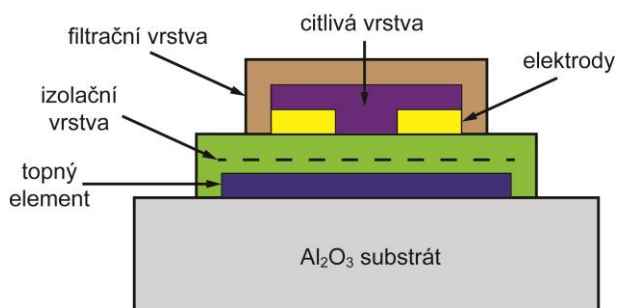
## 2.3 Citlivost a selektivita senzorů plynů s polovodivými oxidy kovů

Špatná selektivita senzorů plynů založených na polovodivých oxidech kovů představuje jednou z největších nevýhod používání tohoto principu detekce. Selektivita senzorů závisí především na schopnosti adsorpce vybraného plynu a na příslušných adsorpčních mechanismech, kinetice povrchových reakcí, schopnosti přenosu elektronů z nebo do vodivostního pásu polovodiče. Běžně dochází k adsorpci a desorpci všech molekul plynu v okolí senzoru, přičemž nelze rozlišit, který typ molekul plynů přispívá ke změně vodivosti citlivé vrstvy. Teoretické stanovení citlivosti a selektivity pro konkrétní plyn se tak stává velice obtížné a běžně je stanovováno pouze experimentálně, a to většinou pouze v ideálních laboratorních podmínkách. Nezanedbatelný je také vliv vlhkosti, kdy při teplotách 100 °C až 500 °C dochází adsorpci molekul vody a jiných hydroxylových skupin. Molekuly vody



mohou být adsorbované vlivem fyzisorpce nebo přes vodíkové můstky. Studie založené na spektroskopické metodě teplotně programované desorpce (TPD) a infračervené spektroskopie (IR) prokázaly, že molekuly vody nejsou na povrchu přítomny při teplotách nad 200 °C [17]. V praxi se nejčastěji lepší citlivosti a selektivity dosahuje pomocí vyhřívání citlivé vrstvy na konkrétní teplotu odpovídající optimálním aktivačním energiím a difuzním poměrům mezi oxidy kovů a cílovým plynem. Zvýšením chemisorpce vybraného plynu se zvýší i jeho podíl na odezvě senzoru. V ideálním případě dochází ke zvýšení citlivosti pro vybraný plyn na úkor ostatních plynů a tím i ke zvýšení selektivity. Další možností je podpoření specifických chemických reakcí pomocí katalytických nebo elektricky účinných dopantů základního materiálu, případně úpravou povrchové struktury přidáním dodatečných metalických klastrů a oxidačních urychlovačů [1,5,8,14,18].

Na obrázku 2.5 je ukázána další možnost, jak lze zvýšit selektivitu senzorů plynů s polovodivými oxidy kovů pomocí doplnění o chemický nebo membránový filtr, který propouští k citlivé vrstvě pouze vybrané plyny [18,19].



**Obrázek 2.5:** Schéma senzoru plynů s polovodivými oxidy kovů vybaveného filtrem pro zvýšení selektivity senzoru.

Jako další možnosti zvýšení selektivity lze uvést použití sofistikovaných analytických metod vyhodnocování odezvy senzoru s využitím modulace teploty [20-22], nebo použití senzorových polí využívajících vlastností různých materiálů a následného vyhodnocování signálů například pomocí neuronových sítí [9,23-26].

## 2.4 Vlastnosti polovodivých materiálů ovlivňující parametry senzorů

Zásadním kritériem pro detekční schopnosti senzoru plynů je volba materiálu citlivé vrstvy a jeho struktura. V současné době je známo velké množství polovodivých oxidů kovů, které lze pro detekci plynů použít. Mimo polovodivých oxidů kovů se dnes používají jako citlivá vrstva také tuhé elektrolyty, polymery, iontové membrány a organické polovodiče [1,5,6]. Výběr optimálního materiálu pro konkrétní aplikaci s požadovanými provozními parametry se tak značně komplikuje a i přes relativně jednoduchý princip fungování polovodivých senzorů plynů je volba vhodného materiálu značně komplexní záležitostí. Při vývoji účinného senzoru plynů je nezbytné porozumět podstatě parametrů ovlivňujících senzorické vlastnosti citlivého materiálu. U polovodivých materiálů lze porovnat několik základních parametrů, jako jsou elektro-fyzikální vlastnosti (šířka zakázaného pásu, elektrická vodivost, typ vodivosti), schopnost difuze kyslíku, termodynamické vlastnosti, povrchové strukturální vlastnosti a úroveň katalytické aktivity. Tyto vlastnosti jsou přímo spojeny s primárními požadavky při vývoji senzoru plynů, jako jsou citlivost, selektivita, rychlost odezvy, stabilita, velikost senzoru



a energetická náročnost. Lze tedy uvést tři hlavní faktory ovlivňující výběr pevného materiálu pro dosažení požadovaných vlastností navrhovaného senzoru plynů a to zejména citlivosti:

1. Rozpoznávací schopnost související se schopností povrchu chemicky reagovat s detekovaným plynem.
2. Schopnost převádět signál chemické interakce povrchu senzoru na elektrický signál.
3. Specifika struktury citlivého materiálu ovlivňující schopnost difuze a reakce plynů.

V následujících podkapitolách budou uvedeny vlastnosti používaných polovodivých materiálů a jejich prokazatelný vliv na parametry a detekční schopnosti senzorů plynů.

#### 2.4.1 Nejčastěji používané oxidy kovů

U polovodivých senzorů plynů závisí schopnost detekce na volbě konkrétního materiálu citlivé vrstvy a jeho schopnosti interagovat s detekovaným plynem. V tabulce 2.1 jsou uvedeny preferované polovodivé materiály pro konstrukci polovodivých senzorů plynů dle konkrétních aplikací [27].

**Tabulka 2.1:** Nejčastěji používané oxidy kovů pro přípravu polovodivých senzorů plynů dle konkrétních aplikací [27].

Detekovaný plyn	Preferovaný citlivý materiál pro konkrétní aplikaci
Redukující plyny (CO; H <sub>2</sub> ; CH <sub>4</sub> )	SnO <sub>2</sub> ; CTO; Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Oxidující plyny (O <sub>3</sub> ; NO <sub>x</sub> ; Cl <sub>2</sub> )	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; WO <sub>3</sub> ; ZnO; TiO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> S; SO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> /CuO; SnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O
NH <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub> ; MoO <sub>3</sub> ; In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; BaTiO <sub>3</sub> /CuO; BaSnO <sub>3</sub>
Alkoholy	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SnO <sub>2</sub> ; In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Kyslík	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; SrTiO <sub>3</sub> ; SrTiFeO <sub>3</sub> ; TiO <sub>2</sub> ; Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; ZnO
Vlhkost	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> ; TiO <sub>2</sub> /MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; SrTiO <sub>3</sub> ; LaFeO <sub>3</sub>
H <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; BaCeO <sub>3</sub> ; BaCeO <sub>3</sub> /Gd; ZrO <sub>2</sub> /Y

U uvedených oxidů kovů nejsou záměrně uvedeny pracovní teploty, detekční limity ani rychlost senzorů plynů, protože tyto parametry jsou závislé na zvolené technologii přípravy a tomu odpovídající struktuře citlivé vrstvy.

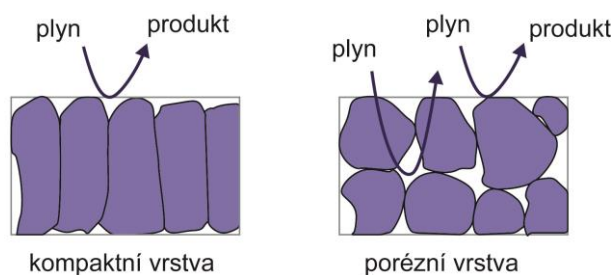
#### 2.4.2 Hustota povrchových stavů

Hustota neobsazených povrchových stavů patří mezi důležité parametry, které je třeba při návrhu senzoru plynů s oxidy kovů uvažovat. Pro docílení efektivní schopnosti detekce senzoru plynů, musí být koncentrace těchto neobsazených stavů co nejmenší [16]. Pouze za těchto podmínek nebude docházet k ohýbání energetických pásů u povrchu polovodiče. Toto indikuje vhodnost materiálu pro modulaci vodivosti polovodiče pomocí adsorbovaných molekul z okolní atmosféry. Elektrický náboj přirozených povrchových stavů se tak stává úměrný, nebo menší než náboj chemisorbovaných částic. Polovodivé oxidy kovů, které mají nízkou koncentraci neobsazených přirozených povrchových stavů, mají také mnohem větší teplotní a dlouhodobou provozní stabilitu parametrů [7,16].

### 2.4.3 Struktura materiálu

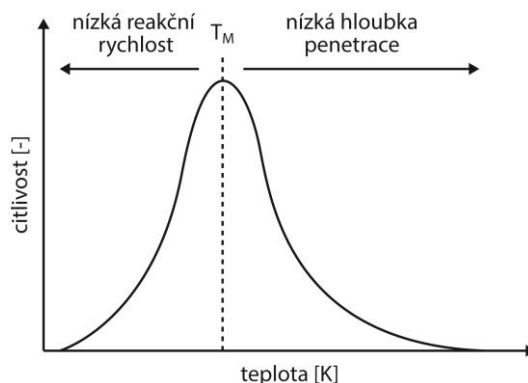
Struktura materiálu citlivé vrstvy je hned po chemické aktivitě oxidů kovů vlastností nejvíce ovlivňující všechny charakteristické parametry senzoru plynů uvedené v kapitole 2.1, a proto je jí v této práci věnována zvýšená pozornost. Nejvíce je výsledná struktura citlivé vrstvy ovlivněna strukturální integritou použitých oxidů kovů a zvolenými výrobními procesy.

Materiály používané při výrobě citlivých vrstev senzorů plynů mají nejčastěji kompaktní nebo porézní strukturu. Specifikem citlivé vrstvy s kompaktní strukturou je to, že plyn nemůže penetrovat dovnitř vrstvy a tak je detekční reakce limitována pouze na jejím povrchu. Pro přípravu kompaktní citlivé vrstvy se většinou používají tenkovrstvé depoziční techniky, které jsou vhodné pro integraci a miniaturizaci elektronických součástek s možností levné hromadné výroby. U kompaktních vrstev je třeba počítat s tím, že ke změně vodivosti dochází pouze na povrchu citlivého materiálu. Naproti tomu, u porézních vrstev plyn proniká do celého objemu a reakce tak může probíhat na povrchu každého zrna, na hranicích mezi zrny a na rozhraní mezi zrny a elektrodami. Porézní materiály se nejčastěji připravují pomocí tlustovrstvých technologií nanášením práškových materiálů ve formě pasty. Na obrázku 2.6 je znázorněn rozdíl interakce plynu při detekci na kompaktní a porézní vrstvě citlivého materiálu [17,27].



**Obrázek 2.6:** Schematické znázornění detekce plynů na kompaktní vrstvě (vlevo) a porézní vrstvě (vpravo).

U porézních materiálů je třeba brát do úvahy problematiku difuze plynu do celého objemu materiálu a s tím související dobu reakce i dobu regenerace senzoru [28-30]. Na obrázku 2.7 lze vidět typickou křivku závislosti citlivosti polovodivého senzoru plynů na pracovní teplotě [15]. Existenci optimální teploty pro odezvu na konkrétní plyn ( $T_M$ ), lze vysvětlit pomocí difuzních a reakčních procesů molekul plynu uvnitř porézní struktury.



**Obrázek 2.7:** Typická zvonovitá křivka závislosti citlivosti senzoru plynů s polovodivými oxidy kovů na pracovní teplotě [15].

Z hlediska struktury se materiály z oxidů kovů mohou vyskytovat v pěti základních formách, a to postupně vzhledem k jejich utváření v amorfni, semikrystalické, nanokrystalické, polykrystalické a monokrystalické formě. Každá krystalická forma oxidů kovů má svá specifika ovlivňující detekci plynů. Z hlediska schopnosti změny elektrické vodivosti a koncentraci povrchových stavů přístupných chemisorpci detekovaného plynu hraje krystalická forma, a s tím související velikost zrn oxidů kovů, významnou roli. Na obrázku 2.8 lze vidět vliv velikosti zrn oxidů kovů na podíl šířky povrchové depletiční oblasti vůči celému objemu zrna a z toho vyplívající charakter transportu náboje mezi zrna [7,15].

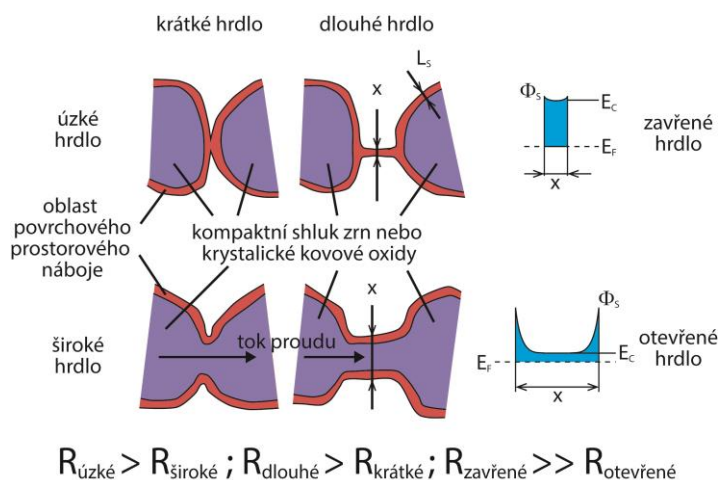


**Obrázek 2.8:** Vliv velikosti zrn na transport nosičů náboje u zrnitých oxidů kovů [7,15].

V prvním případě velikosti zrn z obrázku 2.8a, kdy šířka povrchové depletiční vrstvy je mnohonásobně menší než velikost průměrného zrna, se jedná o tzv. řízení vodivosti na hranicích zrn. Modulace šířky depletiční vrstvy takto velkých spojených zrn vyvolaná adsorpcí detekovaného plynu je v tomto případě zanedbatelná. Změna vodivosti je v tomto případě vyvolaná změnou šířek povrchových depletičních vrstev tvořící prostorové propojení hranic mezi jednotlivými zrna [15]. Pomocí Hallova měření bylo odhaleno, že interakce plynu s povrchem velkých zrn ovlivňuje především pohyblivost nosičů náboje bez změny jejich koncentrace [31,32].

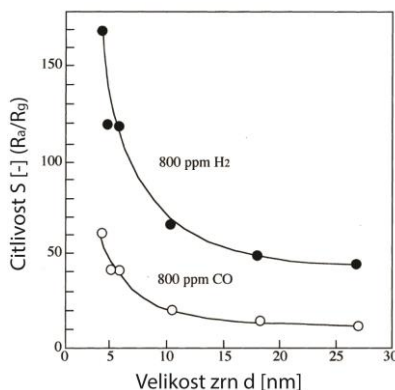
V druhém případě velikosti zrn z obrázku 2.8b dosahuje celková velikost depletiční vrstvy přibližně poloviny průměrného poloměru zrn. V tomto případě je vodivost uvnitř spojených zrn nejvíce ovlivňována podobou hrdla propojující jednotlivá zrna. Toto ovládání vodivosti lze přirovnat k fungování polovodičového tranzistoru řízeného elektrickým polem (FET) [7,15]. Úroveň odezvy citlivé vrstvy, u středně velkých zrn je určena především vlastnostmi krystalického propojení a šířkou depletiční vrstvy, jak je možné vidět na obrázku 2.9 [16]. Tento typ modulace vodivosti citlivé vrstvy se vyskytuje především u velice malých zrn.

V třetím případě z obrázku 2.8c je velikost zrn v řádech nanometrů natolik malá, že vzniklá depletiční vrstva pohltí celý objem zrna a zabráni tak zvýšení vodivosti v jejich vnitřní oblasti. Z toho vyplývá, že u takto malých zrn nelze dostatečně rozpoznat změnu vodivosti v důsledku modulace depletiční vrstvy [7,15]. Hallova měření znovu prokázala, že adsorpce plynů ovlivní u této zrní řízení detekce hustotu elektronů v celém objemu zrna, ale pohyblivost nosičů náboje zůstane nezměněna [31,32].



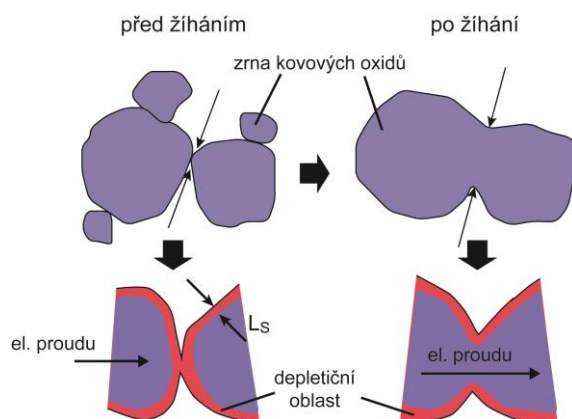
**Obrázek 2.9:** Znázornění možného propojení jednotlivých zrn polykrystalických oxidů kovů a jeho potenciální ovlivnění vodivosti v důsledku adsorpce detekovaného plynu [16].

Experimentálně získané hodnoty prokázaly, že v případě řízení vodivosti polovodivých senzorů plynů na hranici zrn dochází u vrstev se zrn průměrně většími než  $15 \div 30$  nm [15]. U zrn velikostně spadajících do tohoto rozsahu je odezva senzoru téměř nezávislá na velikosti zrn citlivého materiálu. Naproti tomu pro zrna menší než 15 nm se zbylými typy řízení vodivosti citlivost značně zvyšuje se snižující se velikostí zrn. Na obrázku 2.10 lze vidět ukázkou vlivu velikosti zrn materiálu  $\text{SnO}_2$  na citlivost senzoru při detekci  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}$  [33].



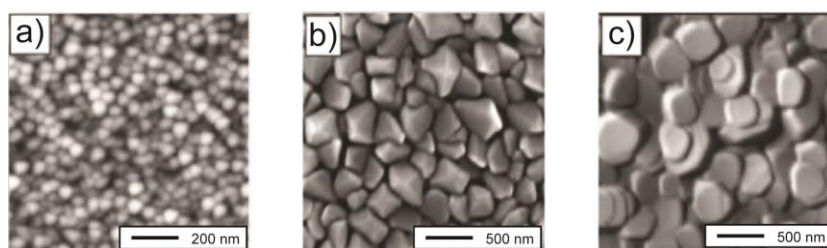
**Obrázek 2.10:** Vliv velikosti zrn  $\text{SnO}_2$  na citlivost senzoru plynů při detekci 800 ppm  $\text{H}_2$  a 800 ppm  $\text{CO}$  ve vzduchu při teplotě 300 °C [33].

Velkou nevýhodou používání malých zrn oxidů kovů je jejich ochota k aglomeraci s okolními zrn při běžně používaných vyšších pracovních teplotách, což vede ke změnám struktury a je také jedním z hlavních důvodů dlouhodobé nestability senzorů plynů založených na polovodivých oxidech kovů [16,34]. Na obrázku 2.11 je zobrazen vliv sintrace nanostrukturovaných polykrystalických materiálů na mechanismus vodivosti mezi jednotlivými zrn.



**Obrázek 2.11:** Znázornění změny geometrie propojení mezi zrny v důsledku žihání. Struktura těsně po depozici citlivé vrstvy (vlevo) a struktura po žihání za vysoké teploty (vpravo)[5].

Na obrázku 2.12 jsou zobrazeny snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) ukazující rozdílnou strukturu  $\text{In}_2\text{O}_3$  způsobenou žiháním [35].



**Obrázek 2.12:** Změna tvaru zrn  $\text{In}_2\text{O}_3$  v různých stádiích žihání: a)  $d \sim 50$  nm, po depozici; b)  $d \sim 200$  nm, po depozici; c)  $d \sim 200$  nm, po depozici,  $T_{\text{žihání}} = 1100$  °C [35].

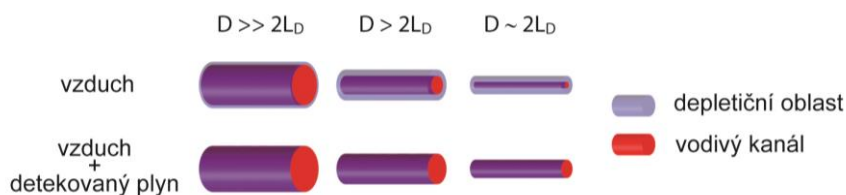
V tabulce 2.2 je uveden přehled různých vodivostních mechanismů a změn ve vodivostních pásech [17] vyvolaných chemisorpcí kyslíku na základních strukturách polovodivých oxidů kovů. V této tabulce jsou také uvedeny používané ekvivalentní elektrické modely reprezentující jednotlivé struktury.

**Tabulka 2.2:** Přehled základních struktur oxidů kovů se znázorněním změny pásových modelů v důsledku chemisorpce  $O_2$  a s ekvivalentními elektrickými modely [17].

	povrch objem	hranice zrn	nanokrystaly	Schottkyho kontakt
struktura				
pásový model energetických hladin				
ekvivalentní elektrický obvod				

Kromě nanoporézních polovodivých materiálů je v současné době velká pozornost věnována především využívání nejrůznějších typů 1D, 2D a 3D nanostrukturovaných oxidů kovů s charakteristickými rozměry pod  $\sim 100$  nm [5,6,9,18,36-41], jejichž použití přináší především tyto výhody:

- V nanostrukturované struktuře je značná část atomů nebo molekul povrchových. To znamená, že velká část atomů se může podílet na povrchových reakcích. Výsledkem je velký poměr aktivního povrchu k celkovému objemu vrstvy.
- U většiny nanodrátů z polovodivých oxidů kovů je depleční vrstva srovnatelná s jejich průměrem v celém rozsahu používaných teplot i úrovní dotace. To znamená, že jejich elektrické vlastnosti jsou silně závislé na procesech probíhajících na jejich povrchu. Díky této velké závislosti vodivosti na povrchových procesech lze uvažovat i větší citlivost a selektivitu senzorů plynů založených na těchto nanostrukturách. Například byla prokázána až  $10^5$ krát větší citlivost senzoru v porovnání s kompaktní vrstvou u nanodrátů  $In_2O_3$  [42]. Tento senzor vykazoval dostatečný odstup signálu od šumu při detekování  $\sim 10^3$  molekul plynu nanodrátkem o délce 3  $\mu m$ . Hypoteticky, pokud by byl tento vodivý kanál zkrácen na  $\sim 30$  nm, mohla by být detekována adsorpce i deseti molekul plynu. Schématické znázornění závislosti velikosti vodivého kanálu na šířce depleční vrstvy a průměru nanodrátů lze vidět na obrázku 2.13 [43].

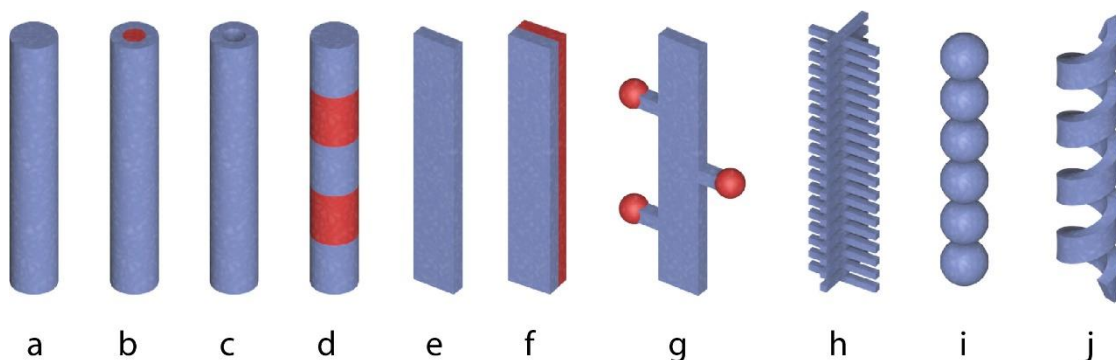


**Obrázek 2.13:** Schématické znázornění vzniku depleční oblasti o tloušťce  $L_D$  na povrchu nanodrátů o poloměru  $D$  pro případy kdy  $D \gg 2L_D$ ,  $D > 2L_D$  a  $D \sim 2L_D$  [43].



- Průměrný čas potřebný pro excitované nosiče náboje a jejich prodifundování z vnitřního objemu k povrchu nanodrátku je přibližně  $10^{-12}$  až  $10^{-10}$  s. Tento difuzní čas může být značně zhoršen díky rychlé rekombinaci mezi elektrony a dírami ( $10^{-9}$  až  $10^{-8}$  s). Tato rychlost pohybu nosičů náboje značí i možnost rychlé odezvy senzoru na probíhající povrchové redoxní reakce. Doba odezvy a zotavení polovodivých senzorů plynů s využitím nanostrukturovaných materiálů je tak ovlivněna především adsorpční a desorpční kinetikou závislou hlavně na pracovní teplotě. Zvýšená pohyblivost elektronů a děr umožňuje u nanostrukturovaného povrchu aplikovat urychlující (v řádech sekund) foto-desorpční mechanismus využívající UV záření pro efektivnější výměnu povrchových stavů a to i při pokojových teplotách.
- Nanodrátky polovodivých oxidů kovů mají obecně lepší stechiometrii a vyšší úroveň krystalinity s lepší tepelnou stabilitou a nízkou tendencí k aglomeraci než je tomu u polykrytalických materiálů. Toto přináší lepší dlouhodobou stabilitu odezvy senzoru plynů a zamezení skokovým změnám kalibrační křivky. Obecně lze použitím monokrystalických nanodrátků dosáhnout také vysoké reprodukovatelnosti parametrů připravovaných senzorů plynů.
- Nanodrátky lze snadno použít pro výrobu tranzistorů řízených polem (FET) a potencionálně integrovat se standardními integrovanými obvody s využitím běžných mikroelektronických postupů. V konfiguraci tří-hradlového FET je zde možnost měnit šířku zakázaného pásu nanodrátku a řídit tak povrchové procesy i elektronicky [44].
- Jelikož je průměr nanodrátku značně malý a tím i materiálové parametry jsou rozdílné v různých osách, tak zde lze očekávat mnohem výraznější vliv kvantových efektů [45]. Yamazoe a jeho tým například popisují tunelový efekt vznikající na hranici zrn, kdy jejich připravený tenkovrstvý film  $\text{SnO}_2$  byl díky tomu téměř teplotně nezávislý s vysokou odezvou na detekovaný plyn [46].
- Další výhodou nanodrátků je schopnost samoohřevu (ang. self-heating) průchodem elektrického proudu. Toto umožňuje detekci plynů při pokojových teplotách ( $25^\circ\text{C}$ ) bez nutnosti použití topného elementu a při minimální výkonové spotřebě součástky. Jedno z prvních experimentálních ověření efektu samoohřevu se náhodně podařilo Kolmakovi a jeho tým při experimentech s nanodrátkem  $\text{SnO}_2$  [47].

Na obrázku 2.14 lze vidět výčet nejčastěji používané jednorozměrná (1-D) částice oxidů kovů [36]. Vzhledem k tomu, že se v případě nanověd jedná o poměrně nový obor, názvosloví zde ještě není zcela ustálené.



**Obrázek 2.14:** Přehled nejčastěji používaných druhů jednorozměrných (1-D) nanostruktur oxidů kovů: (a) nanodrátky a nanotyčinky; (b) nanotrubička s kovovou nebo polovodičovou výplní; (c) nanotrubičky a duté nanodrátky; (d) heterostruktury; (e) nanopásky; (f) heteronanopásky; (g) nanostromečky; (h) hierarchické nanostruktury; (i) sestavy z nanokuliček; (j) nanopružinky [36].

#### 2.4.4 Zvýšení katalytické aktivity

Vodivostní odezva běžně u polovodivých senzorů plynů přímo souvisí s úrovní katalytických reakcí detekovaných částic s povrchem citlivé vrstvy. Ovlivňování katalytické aktivity tak patří mezi jednu z nejvíce používaných metod ke zvýšení detekčních schopností senzorů plynů. V praxi široce používané polovodivé materiály jako  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vykazují nejmenší katalytickou aktivitu [16]. Tenká vrstva čistého  $\text{SnO}_2$  bez dodatečných katalytických center vykazuje mizivou citlivost ( $\sim 3$ ) [48].

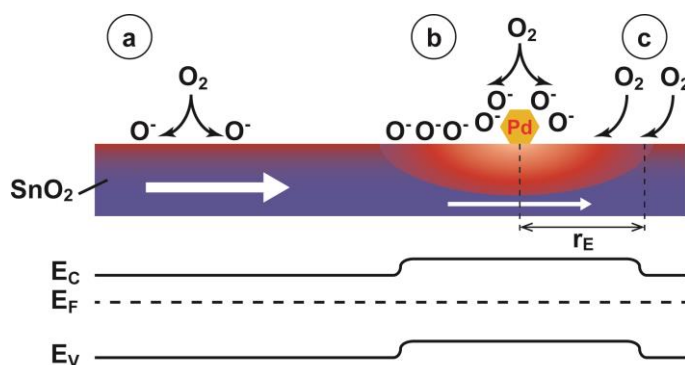
Ušlechtilé kovy jako Pt, Au, Pd, Ag [48,49] vykazují vysokou aktivitu jako oxidační katalyzátory a tato jejich schopnost může být využita pro zvýšení odezvy senzorů plynů. Pro zakomponování ušlechtilých kovů do struktury polovodivých oxidů kovů se používají zejména metody jako impregnace, sol-gel proces, vakuové naprašování a napařování.

Zvýšená citlivost senzoru plynů získaná pomocí dopantů jako Pd je přisuzována chemickému a elektrickému vlivu této aktivní částice. U elektrického mechanismu je uvažován vznik dodatečných deplečních zón v přímém okolí katalytických částic, tak jak je znázorněno na obrázku 2.15 (proces b), kde dochází k modulaci tzv. nano-Schottkyho bariéry a tím i šířky vodivostního kanálu.

Původ vzniku této bariéry a tím zvýšená citlivost senzoru plynů je připisován oxidačnímu stavu Pd doprovázeného adsorpcí a desorpcí kyslíku. Elektrickým mechanismem se oproti chemickému mechanismu doposud nepodařilo zcela vysvětlit vliv dotace Pd na teplotní závislost citlivosti senzoru [50]. Chemický mechanismus souvisí zejména s vysokou disociativní katalytickou aktivitou Pd. Na obrázku 2.15 (proces a) lze vidět ionosorpci kyslíku pro případ čistého povrchu  $\text{SnO}_2$ . Protože je Pd mnohem lepší kyslíkový disociativní katalyzátor než  $\text{SnO}_2$ , dochází u něj k mnohem intenzivnějšímu rozkládání molekulárního kyslíku na jednotlivé anionty. Na obrázku 2.15 (proces b) lze vidět mnohem vyšší ionosorpci díky disociativní katalýze  $\text{O}_2$  na povrchu Pd a následnou difuzi k povrchu  $\text{SnO}_2$ . Molekuly  $\text{O}_2$  však nemusí disociovat pouze na povrchu Pd, ale lze uvažovat i jejich krátké setrvání na povrchu polovodivého materiálu  $\text{SnO}_2$  a následné difuze ke katalytické částici před tím než by došlo k desorpci (ang. spillover effect). Difuze molekulárního kyslíku po povrchu polovodivého materiálu je naznačena na obrázku 2.15 procesem c [51]. Na obrázku 2.15 je také vyznačen tzv. „efektivní rádius zachytné oblasti“ kolem Pd částice ( $r_E$ ). Efektivního systému



distribuce kyslíkových částic je pak dosaženo v případě, kdy je celý povrch citlivé vrstvy pokryt těmito sběrnými zóny [52]. Spojení procesů b a c pak vede k výrazně zvýšené pravděpodobnosti adsorpce kyslíkových iontů a tím i celkovému zvýšené citlivosti senzoru.



**Obrázek 2.15:** Schematické znázornění vlivu kovové katalytické částice na adsorpci kyslíkových iontů na povrchu  $\text{SnO}_2$  a odpovídající pásový diagram [53].

#### 2.4.5 Typ vodivosti

Polovodiče N-typu nebo P-typu vodivosti mají při interakci se stejným plynem opačný směr změny vodivosti, což je velice důležitý fakt pro jejich použití. U materiálů s P-typem vodivosti s množstvím vázaného kyslíku současně roste i vodivost, zatím co u N-typu materiálů vodivost klesá. Při porovnání nejčastěji používaných materiálů podle typu vodivosti vychází z hlediska chemisorpce a tím i lepších detekčních vlastností polovodiče N-typu, jako jsou  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  a  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Dřívější výzkumy dokazují, že v zásadě všechny N-oxidy jsou teplotně stabilnější a dovolují pracovat při nižších parciálních tlacích kyslíku v porovnání s P-oxidy jako například  $\text{CuO}$  [16]. Většina P-typů oxidů je relativně nestabilních v důsledku tendence snadno vyměňovat vázaný kyslík s okolní atmosférou. Zvýšení vodivosti v důsledku přítomnosti redukčního plynu u N-typu senzorů je preferováno i z hlediska směru změny rezistivity během detekce, protože přispívá ke snadnější integraci s rozhraním vyhodnocovací elektroniky a reprodukovatelnosti výstupního signálu.

#### 2.4.6 Šířka zakázaného pásu

Efektivní změna vodivosti oxidů kovů při detekci plynů přímo souvisí s dostatečně velkou šířkou zakázaného pásu ( $E_g$ ) a malou aktivační energií volných nosičů náboje. Aktivační energie musí být dostatečně velká natolik, aby během měření nebyl senzor v oblasti vlastní vodivosti, kde je vliv teploty okolí na parametry senzoru snížen. Pravidlem je, že čím větší provozní teplota, tím větší musí být  $E_g$  [16]. Na základě těchto v literatuře uváděných experimentálních zjištění vyplývá, že pro polovodičové senzory plynů pracujících s teplotou přesahující  $300^\circ\text{C}$  by měla být šířka zakázaného pásu větší než  $2,5\text{ eV}$ . Hodnoty šířky zakázaného pásu běžně používaných materiálů jsou shrnuta v tabulce 2.3 [16]. Pro senzory pracující při pokojové teplotě může být  $E_g$  i menší [54,55].

**Tabulka 2.3:** Šířky zakázaného pásu u polovodivých materiálů běžně používaných pro detekci plynů [16].

Materiál	Šířka zakázaného pásu $E_g$ [eV]
<b>Kovové oxidy</b>	
MgO; CaO; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; SiO <sub>2</sub> ; TeO <sub>2</sub>	> 6
SrO; Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; HfO <sub>2</sub> ; ZrO <sub>2</sub>	5 ÷ 6
BaO; La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CeO <sub>2</sub> ; Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 ÷ 5
TiO <sub>2</sub> ; Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; ZnO; In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; SnO <sub>2</sub>	3 ÷ 4
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; WO <sub>3</sub> ; NiO; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 ÷ 3
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; PdO; CuO; Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 ÷ 2
<b>Polovodiče</b>	
Si; InP; GaAs	1,1 ÷ 1,41

#### 2.4.7 Elektrická vodivost

Není pochyb o tom, že existuje celá řada oxidů kovů použitelných pro konstrukci nejrůznějších typů senzorů. Neznamená to, že všechny oxidy kovů lze bez omezení aplikovat jako citlivou vrstvu senzorů plynů. Pro vodivostní senzory plynů nejsou vhodné materiály, které obsahují velké množství poruch způsobujících jejich přirozenou vodivost. Jak naznačují data z nejrůznějších studií, optimální počet volných nosičů náboje leží v rozmezí od  $10^{17}$  do  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , což odpovídá měrné elektrické vodivosti od  $10^{-2}$  do  $10^1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  [16]. Elektrickou vodivost snižuje následně vliv adsorbovaných povrchových částic plynu snížením koncentrace volných nosičů náboje a tím dochází k připravení citlivé vrstvy pro detekci plynů. Z toho důvodu nejsou kovy pro konstrukci vodivostních senzorů plynů používány. Pouze ve zvláštních případech senzorů s ultratenkou citlivou vrstvou ( $d < 20 \text{ nm}$ ) lze k detekci použít některé kovy jako Pt, Au a Ni [16]. Ani materiály s příliš nízkou koncentrací volných nosičů náboje  $n < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , což odpovídá měrné vodivosti  $< 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , nejsou vhodné. V tomto případě je u materiálu limitem omezené množství dovolených energetických stavů. Porovnání elektrické vodivosti oxidů kovů s ostatními materiály je uvedeno v tabulce 2.4 [16].

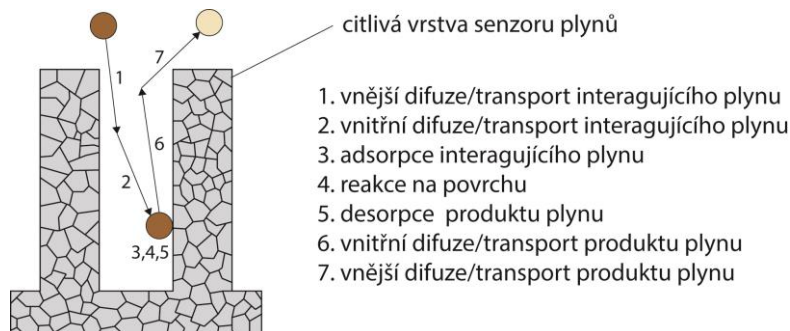
**Tabulka 2.4:** Elektrická vodivost některých materiálů pro detekci plynů [16].

Materiál	Měrná elektrická vodivost [ $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]
Kovy	$10^4 \div 10^6$
Polovodiče	$10^{-8} \div 10^3$
Kovové oxidy	$10^{-14} \div 10^2$
Polymery	$10^{-16} \div 10^3$

#### 2.5 Popis difuze plynu a jeho interakce na povrchu citlivé vrstvy

Pro lepší pochopení jevů probíhajících mezi povrchem polovodivých oxidů kovů a okolním plynem je zapotřebí uvažovat všechny probíhající fyzikální a chemické procesy [56]. Z chemického pohledu může být povrch rozdělený do sítě oblastí s různou chemickou aktivitou. Obvykle více aktivní povrchová síť je připisována heterogenním oblastem nebo krystalografickým poruchám a atomům s neobsazenými orbitály s vazebním potenciálem [57]. Z fyzikálního pohledu narušení pravidelného krystalického povrchu způsobuje uvnitř materiálu rozdíly v energetických hladinách a umožňuje tak pomocí elektronů nebo děr přesun

elektrického náboje. Podrobným popisem chemických a fyzikálních reakcí souvisejících se změnou vodivosti citlivého materiálu se zabývají obory, jako jsou fyzikální chemie, statistická termodynamika [58] a materiálové vědy [59,60]. I přes důležitost těchto procesů jsou z pohledu senzorů plynů tyto vědní obory na počátku vývoje, z čehož vyplývá, že jsou stále více upřednostňovány empirické postupy před analytickým stanovením procesu detekce. Jelikož se jedná o významné procesy, které je třeba při výzkumu senzorů plynů uvažovat, budou dále zmíněny alespoň základy teorie adsorpce/desorpce molekul plynů na povrchu citlivé vrstvy a problematika difuze plynu k povrchu [56]. Na obrázku 2.16 je schematické znázornění procesů probíhajících mezi porézním povrchem citlivé vrstvy a okolní atmosférou.



**Obrázek 2.16:** Schematické znázornění procesů detekce molekuly plynu na povrchu citlivé vrstvy senzoru plynů.

### 2.5.1 Proces adsorpce/desorpce

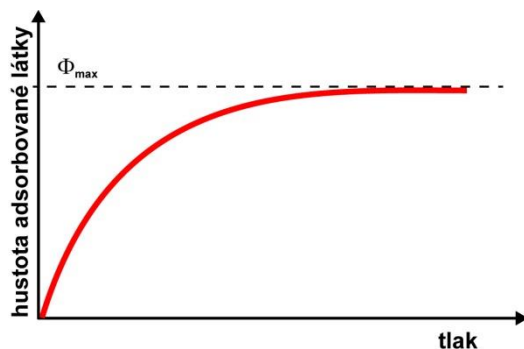
Adsorpce je děj, při němž jsou molekuly plynů vázány silovým polem tuhé látky k jejímu povrchu. Pokud jsou působící síly fyzikální povahy, tak se jedná o nespecifickou fyzikální adsorpci, která probíhá po celém povrchu tuhé látky a vzniká zejména na základě Van der Waalsových přitažlivých sil. Vzniká-li mezi adsorbovanou molekulou a povrchem chemická vazba, je děj označován jako chemisorpce, která je v porovnání s fyzisorpcí velmi specifická. Průběh adsorpce je charakterizován adsorpční rovnováhou a rychlostí adsorpce. Tyto parametry určují maximální množství adsorbované látky za daných podmínek. Teoreticky získané hodnoty množství adsorbovaného plynu  $\theta$  lze následně využít při analytickém stanovení odezvy polovodivých senzorů plynů [56,61,62].

Mechanismus adsorpce a desorpce plynů lze kvalitativně popsat adsorpční izotermou nebo izobarou. Popis adsorpční izotermou vyjadřuje závislost adsorbovaného množství složky plynu na jejím parciálním tlaku za konstantní teploty. V tomto případě se s tlakem adsorbované množství monotónně zvětšuje. Obdobně popis pomocí adsorpční izobary vyjadřuje závislost adsorbovaného množství látky na teplotě za konstantního parciálního tlaku tohoto plynu tak, že s teplotou se adsorbované množství plynu snižuje.

Kvantitativně lze popsat adsorpční izotermy mnoha modely. Je-li uvažováno zjednodušení, kdy dochází na povrchu k vytvoření jediné vrstvy molekul tzv. monovrstvy, přičemž pravděpodobnost adsorpce je stejná na všech místech povrchu a adsorbované molekuly se navzájem neovlivňují, je za těchto předpokladů pro chemisorpci zvláště vhodný analytický popis pomocí Lungmuirovy adsorpční izotermy

$$\theta = \theta_{\max} \cdot \frac{k_L \cdot p}{1 + k_L \cdot p}, \quad (2.10)$$

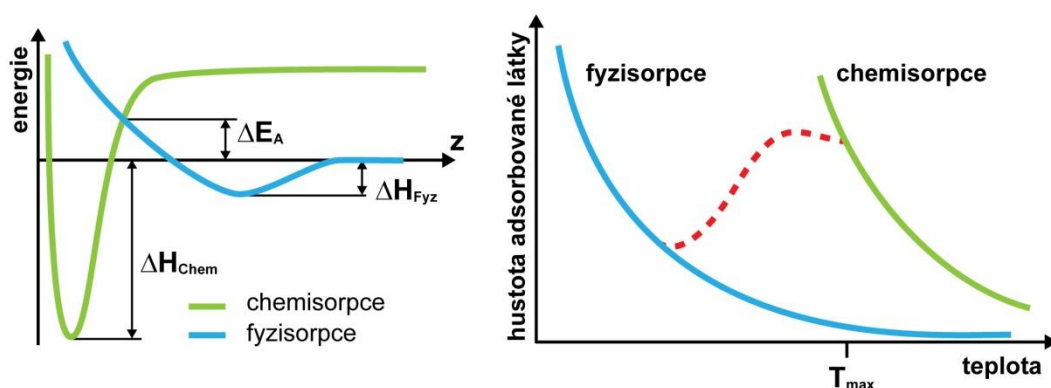
kde  $\theta$  je množství adsorbovaného plynu za rovnovážného tlaku  $p$ ,  $k_L = k_{\text{Ads}}/k_{\text{Des}}$  je tzv. adsorpční koeficient rovnováhy mezi adsorpcí a desorpcí závislý na teplotě většinou stanovený empiricky,  $\theta_{\max}$  je maximální adsorbované množství potřebné k úplnému pokrytí povrchu monovrstvou za podmínek  $p \rightarrow \infty$ . Typický tvar Langmuirovy izotermy lze vidět na obrázku 2.17 [58,61].



**Obrázek 2.17:** Tvar Langmuirovy izotermy [58,61].

Pro případ fyzikální adsorpce, kdy uvažujeme víc adsorbovaných vrstev, byl vytvořen další běžně užívaný model adsorpční izotermy BET nazvané podle autorů Brunnauer, Emmet a Teller. Tento model zahrnuje vytváření další vrstvy na již adsorbované vrstvě působením mezimolekulárních sil mezi adsorbovanými molekulami a molekulami z plynné fáze.

I přesto, že izotermy mají při řešení adsorpce svůj význam, se při analytickém zkoumání interakce plynu s povrchem citlivé vrstvy za konstantního tlaku při různých teplotách spíše uplatní adsorpční izobary založené na Lennard-Jonesově modelu aktivačních bariér mezi fyzisorbovanými a chemisorbovanými stavy. Grafické znázornění polohy aktivační energie desorpce  $\Delta E_A$  neutrálních molekul na vzdálenosti jejich středů  $z$  lze vidět na obrázku 2.18 (vlevo). Chemisorpci lze pak rozdělit na slabou chemisorpci, kdy částice setrvává elektricky neutrální a silnou chemisorpci, kdy se volný elektron přímo podílí na vzniklé vazbě.



**Obrázek 2.18:** Lennard-Jonesův model závislosti potenciální energie interakce dvou neutrálních molekul na vzdálenosti jejich středů (vlevo) a typické isobary fyzisorpce a chemisorpce (vpravo)[62].

Podle Lennard-Jonesova modelu aktivačních energií lze pak vyjádřit rychlost chemisorpce  $d\theta/dt$  jako rozdíl mezi rychlostí adsorpce a desorpce dle vztahu

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{Ads} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta E_A}{k_B \cdot T}\right] - k_{Des} \cdot \theta \cdot \exp\left\{-\frac{(\Delta E_A + \Delta H_{chem})}{k_B \cdot T}\right\}, \quad (2.11)$$

kde  $\theta$  je podíl neobsazeného povrchu chemisorbovanými částicemi,  $k_{Ads}$  a  $k_{Des}$  jsou rychlostní konstanty pro adsorpci a desorpci,  $\Delta E_A$  je aktivační bariéra pro desorpci a  $\Delta H_{chem}$  je reakční teplo chemisorpce [62]. Uvažujeme-li rovnovážné podmínky kdy  $dH/dt = 0$ , pak se bude rychlost adsorpce rovnat rychlosti desorpce a hustota pokrytí  $\theta$  závisí na reakčním teple chemisorpce  $\Delta H_{chem}$  a lze ji vyjádřit vztahem

$$\theta = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{chem}}{k_B \cdot T}\right). \quad (2.12)$$

Typické adsorpční isobary jsou zobrazeny na obrázku 2.18 (vpravo). Modrá a zelená křivka jsou isobary fyzisorpce a chemisorpce v rovnováze, zatímco červená křivka znázorňuje nevratnou chemisorpci. Maximálního pokrytí chemisorbovanými molekulami je dosaženo pro teplotu v bodě označeném jako  $T_{max}$ . Pro teploty menší než  $T_{max}$  je chemisorpce označovaná za nevratnou, protože rychlost desorpce je v porovnání s adsorpcí zanedbatelná [56,62]. Adsorpce je vždy děj exotermní a z toho vyplývá, že úroveň adsorbovaného množství při konstantním tlaku bude klesat s rostoucí teplotou. Při nízkých teplotách jsou molekuly zachyceny ve fyzisorbovaném stavu protože nemohou překonat aktivační bariéru  $\Delta E_A$ , což rovněž koresponduje s maximálním pokrytím při teplotě  $T_{max}$ .

Je třeba podotknout, že tento model kromě dostupných volných pozic a odpuzivých sil mezi adsorbovanými molekulami nebere do úvahy ovlivnění  $\Delta H_{chem}$  v závislosti na úrovni pokrytí povrchu. Nebere do úvahy ani měnící se teplo potřebné pro adsorpci. V případě ionosorpce souvisí adsorpční teplo s odstupem akceptorové hladiny molekul plynu a Fermiho hladiny v pevné látce. Díky negativnímu povrchovému náboji vyšší energetické hladiny v pevné látce, se také zmenšuje energetická vzdálenost mezi akceptorovou hladinou a Fermiho energií, což vede k redukci adsorpčního tepla. S následně zvětšujícím se pokrytím adsorpční teplo dále klesá. Aktivační bariéra pro chemisorpci se tak kromě adsorpčního tepla mění také s koncentrací nabytých molekul na povrchu.

Cílené zlepšování citlivosti a selektivity citlivých vrstev senzorů plynů vyžaduje detailní porozumění povrchových a mezipovrchových procesů na atomární úrovni a jejich propojení s materiálovými a senzorickými vlastnostmi. Pro teoretický popis adsorpce a desorpce je dále možné využít teorií z kvantové mechaniky [63-66] a jejich numerického řešení v podobě teorie hustoty funkcionálů (DFT) [67-69]. Obzvláště ve fyzikálně chemických modelech a simulačních technikách jako je DFT byly díky vývoji informačních technologií v poslední době učiněny velké pokroky. Získané modely odezvy polovodivých senzorů plynů jsou zvláště užitečné při predikci chování nanostrukturovaných materiálů a jejich vzájemného srovnávání.

### 2.5.2 Problematika difuze

U porézních a podobně strukturovaných materiálů odezva senzoru nesouvisí pouze se schopností adsorpce a desorpce, ale je třeba uvažovat i vliv difuze plynu vzhledem k povrchu citlivé vrstvy. Například, pokud je rychlost chemisorpce příliš velká v porovnání s rychlostí difuze, pak nemohou molekuly plynu dosáhnout podpovrchových zrn oxidů kovů, která se tak neuplatní při detekci plynů, což snižuje celkovou odezvu senzoru [70]. Modely analytického

řešení difuze do porézních materiálů v souvislosti s odezvou polovodivých senzorů plynů se zabývali například týmy Sakaie [28], Matsunga [30] a další [56].

Rovnice pro difuzi plynu do porézní struktury byla sestavena za předpokladu, že detekovaný plyn difunduje do tenké vrstvy s idealizovanými stejně velkými póry tzv. Knudsenovou difuzí, zatímco molekuly plynu reagují s adsorbovaným kyslíkem [30]. Knudseho difuze je dobře popsáný jev probíhající u pórů s poloměrem od 1 do 100 nm. Knudseho difuzní konstanta  $D_K$  lze stanovit pomocí rovnice

$$D_K = \frac{4 \cdot r}{3} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot m}}, \quad (2.13)$$

kde  $T$  je absolutní teplota,  $r$  je poloměr póru,  $m$  je hmotnost molekuly plynu a  $R$  je plynová konstanta [62]. Potom rychlost difuze plynu k povrchu zrn v polykrystalickém materiálu lze vyjádřit následující dobře známou rovnicí

$$\frac{\partial C_A(x,t)}{\partial t} = D_K \cdot \frac{\partial^2 C_A(x,t)}{\partial x^2} - k \cdot C_A(x,t), \quad (2.14)$$

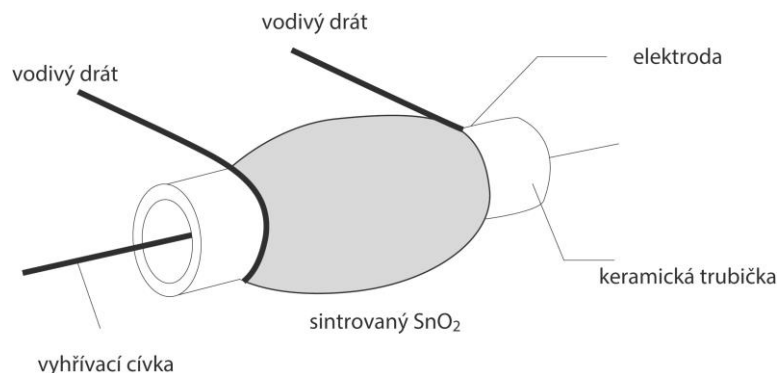
kde  $C_A$  je koncentrace detekovaného plynu,  $t$  je čas,  $x$  představuje vzdálenost od povrchu citlivé vrstvy a  $k$  je rychlostní konstanta.

Matsunga a jeho tým představili řešení difuzní rovnici za pomoci Fourierovy metody při nerovnovážných podmínkách, kdy simulovali vývoj koncentračního profilu plynu  $C(x,t)$  napříč vrstvou v čase po expozici detekovanému plynu. Podařilo se jim sestavit rovnici vyjadřující koncentraci plynu polynomem zahrnujícím difuzní koeficient  $D$ , rychlostní konstantu  $k$ , celkovou tloušťku vrstvy  $l$ , hloubku od povrchu vrstvy  $x$ , čas  $t$  a koncentraci detekovaného plynu  $C_A$  [30].

Pokročilý model analytického řešení odezvy senzoru v závislosti na tloušťce porézní vrstvy a procesu difuze plynu zahrnující i povrchové chemické reakce představil Darcovich a jeho tým [71]. Pro numerické řešení difuzní rovnice využili modul simulace proudění kapalin (CFD) v programu FLUENT®. Jím prezentovaný model vodivostní odezvy senzoru byl jak fyzikálně uvěřitelný, tak v dobré shodě s publikovanými výsledky pro senzory s  $\text{SnO}_2$  citlivou vrstvou při detekci CO s variací všech parametrů včetně teploty a velikost zrn.

## 2.6 Nejčastěji používaná uspořádání senzorů plynů s polovodivými materiály

Jedním z prvních komerčně úspěšných uspořádání polovodivých senzorů plynů byl Taguchiho senzor (TGS), který byl komercializován v roce 1970 a je dodnes úspěšně vyráběn firmou Figaro Inc., (JP). Taguchiho senzor sestává z Pt vyhřívací cívky umístěné v keramické trubičce. Tlustá vrstva porézního  $\text{SnO}_2$  je nanесena přes tenkou vrstvu Pt tvořící elektrody umístěné na keramickém válci a poté žíhána při teplotě 650 °C pro získání potřebné krystalické struktury. Uspořádání Taguchiho senzoru lze vidět na obrázku 2.19. Typická pracovní teplota TGS s  $\text{SnO}_2$  je 400 °C [11].

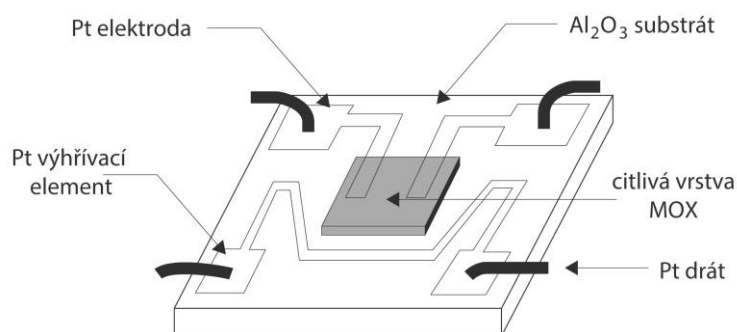


**Obrázek 2.19:** Základní struktura senzoru plynů s vrstvou  $\text{SnO}_2$  Taguchiho typu [11].

Polovodivé senzory plynů jsou nejčastěji založené na tlustovrstvých a tenkovrstvých technologiích. Při výrobě planárně uspořádaných senzorů plynů jsou používány standardní mikroelektronické výrobní procesy jako naprašování, napařování, CVD a mnoho dalších [1,8,11,15], což umožňuje levnou a hromadnou výrobu a také snadnou integraci s další elektronikou. Oproti tomu nanostrukturované senzory často hromadnou výrobu neumožňují a jsou i zpravidla cenově náročnější na použité vybavení. Do dnešního dne bylo vyvinuto a publikováno nespočet variací několika základních konceptů polovodivých senzorů plynů [1,7,8,11,27], které budou uvedeny v následujících dvou podkapitolách. Hlavní rozdíly publikovaných uspořádání spočívá v použití různých typů a struktur polovodivých materiálů připravených různými technologiemi a různou geometrií elektrod, ale podstata jednotlivých uspořádání polovodivých senzorů plynů je stále stejná.

### 2.6.1 Senzory plynů s tenkou nebo tlustou vrstvou citlivého materiálu

Jedno z nejrozšířenějších uspořádání tenkých i tlustých vrstev vodivostních senzorů plynů, které využívá i TGS je dvouelektrodivý systém propojený citlivou vrstvou z oxidů kovů. Součástí tohoto uspořádání ve většině případů je vyhřívací element převážně z Pt, který díky jeho vyšší závislosti rezistivity na teplotě často slouží současně i jako kontrolní senzor teploty citlivé vrstvy [1,7,8,11,27]. Schéma nejpoužívanějšího uspořádání polovodivých senzorů plynů lze vidět na obrázků 2.20 [11].

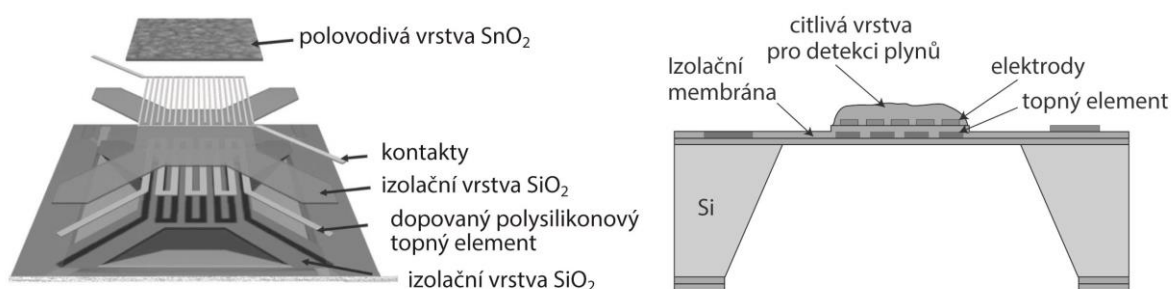


**Obrázek 2.20:** Schéma uspořádání tlustovrstvého nebo tenkovrstvého polovodivého senzoru plynů připraveného na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrátu [11].

Druhou používanou variantou je integrace předchozího uspořádání do mikroelektromechanické struktury (MEMS) s vyhřívacím elementem (angl. micro-hotplate), jehož největší předností je malá tepelná kapacita a celková miniaturizace senzoru plynu. Podstatou



tohoto uspořádání je využití leptacích procesů, kdy je připravený senzor plynů umístěný na tenké izolační vrstvě a zcela podleptaný, tak jak je vidět na obrázku 2.21 [11,72]. Pro přípravu citlivých vrstev mikrosenzorů, jako je  $\text{SnO}_2$ , může být použita například CVD za asistence lokálního výhřevu [73]. Vznikne tak senzor plynů umístěný na tenké membráně s nízkou tepelnou kapacitou. Toto uspořádání přináší zejména úsporu energie potřebné pro vyhřívání a umožňuje tak i dlouhodobé bateriové napájení. Pro dosažení teploty  $300\text{ }^\circ\text{C}$  stačí několik desítek mW elektrické energie s rychlostí ohřevu do desítek milisekund, což je nesrovnatelně lepší v porovnání s klasickými tlustovrstvými strukturami umístěnými na substrátu z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebo Si. Rychlá změna teploty u tohoto uspořádání navíc umožňuje využít detekční analytické metody založené na modulaci teploty a to i s více senzory umístěnými na jednom pouzdře TO-8 současně [22]. Nevýhodou tohoto uspořádání je jeho menší mechanická odolnost.

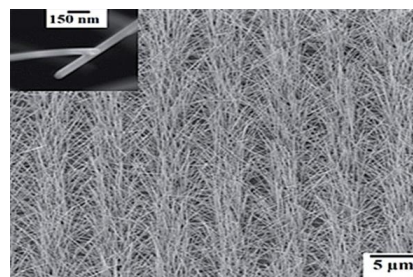
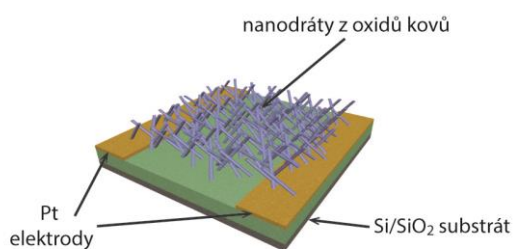


**Obrázek 2.21:** Typické uspořádání MEMS senzoru plynů využívajícího mikro-obrobeného topného elementu (micro-hotplate) umístěného na tenké vrstvě  $\text{SiO}_2$  [11].

### 2.6.2 Senzory plynů s nanostrukturovaným povrchem

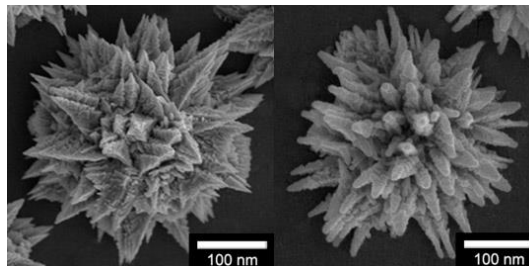
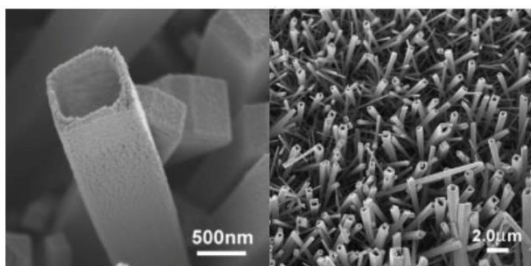
V porovnání s polykrystalickými povrchy tlustých a tenkých vrstev vykazují monokrystalické nanodrátky zlepšení parametrů senzorů plynů, jako jsou dlouhodobá stabilita, reprodukovatelnost a možnost dosažení vysoké citlivosti a selektivity. V současné době je pro relativně snadnou přípravu největší pozornost věnována nanostrukturovaným senzorům plynů založených na oxidech kovů, jako je  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  a  $\text{WO}_3$  s N-typem vodivosti [5, 39-43,74]. Stejně jako u senzorů s tenkou nebo tlustou vrstvou lze i u nanostrukturovaných senzorů rozeznat několik základních typů používaných uspořádání [75]. Nanodrátky z oxidů kovů jsou nejčastěji připravovány buď hydrotermální reakcí ve vodních roztocích (VLS), chemickou depozicí z plynné fáze (CVD) [9,43,76], termální oxidací [43,76,77] nebo metodou VLS (z ang. vapor-liquid-solid) [78-80]. Při porovnání metod přípravy z vodní fáze a přípravy z plynné fáze umožňuje druhá zmíněná získat monokrystalické nanodrátky s mnohem větším poměrem délky vůči průměru. Tímto způsobem lze připravit například i vysoce citlivý senzor plynu s  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pracující při pokojové teplotě [81]. Typický příklad uspořádání senzoru plynů s citlivou vrstvou složenou z pole nanodrátek oxidů kovů lze vidět na obrázku 2.22 [82].





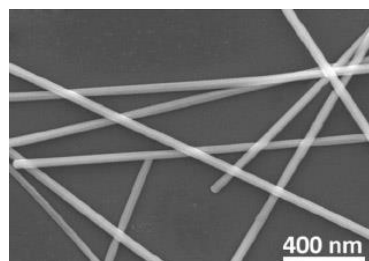
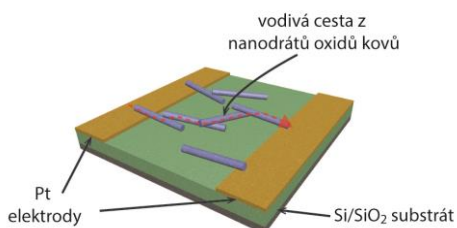
**Obrázek 2.22:** Schematické znázornění senzoru plynů využívajícího pole přímo rostlých nanodrátů mezi elektrodami (vlevo) a SEM snímek citlivé vrstvy ZnO nanodrátů (vpravo) [82].

Jak lze vidět na obrázku 2.23, připravované nanostruktury nemusí nabývat pouze tvarů nanodrátů, ale lze připravovat nejrůznější tvary jako například SnO<sub>2</sub> trubičky [83], nebo Pd „kytičky“ [84].



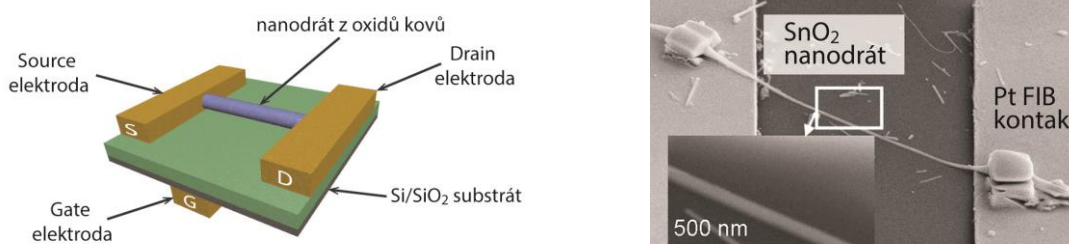
**Obrázek 2.23:** SEM snímky nanostrukturovaných povrchů citlivé vrstvy senzorů plynů připravených metodou CVD v podobě SnO<sub>2</sub> nanotrubiček (vlevo) [83] a Pd „kytiček“ (vpravo) [84].

Vyrobené nanodrátů oxidů kovů lze rozptýlit ve vhodném roztoku a vzniklou suspenzi následně použít k nanesení různě husté sítě nanodrátů mezi připravené elektrody [9,85]. Pro nanášení suspenze se pak používají metody jako kapková metoda [5] nebo nanášení postřikem (ang. spray-coating) [86,87]. Následně lze také provést orientaci dispergovaných částic například pomocí vnějšího elektrického nebo magnetického pole a tím umístit vytvořené částice přesně do požadovaných pozic vůči elektrodám [88,89]. Na obrázku 2.24 lze vidět schematické znázornění takového uspořádání a SEM snímek citlivého povrchu z Ag nanodrátů pro detekci NH<sub>3</sub> [86].



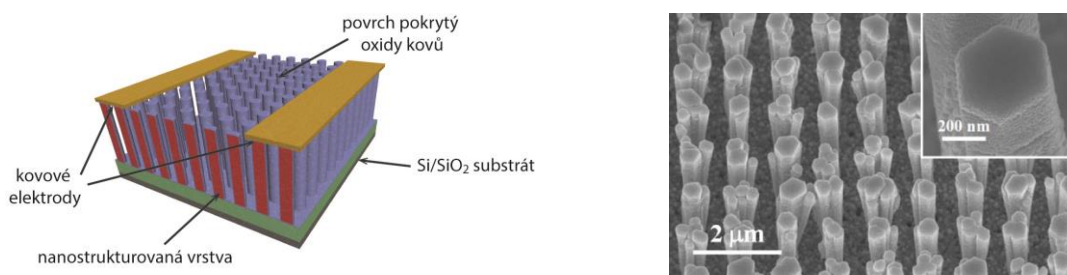
**Obrázek 2.24:** Schematické znázornění senzoru plynů s dispergovanými nanočásticemi (vlevo) a SEM snímek povrchu s Ag nanodrátů nanesenými z vodného roztoku určeného pro detekci NH<sub>3</sub> (vpravo) [86].

Další možností je umístění jednoho nanodrátu mezi dvě elektrody a jeho použití jako jednoduché vodivostní vrstvy, v konfiguraci FET nebo Schottkyho diody [39,85,90,91]. Jednou z možností vytvoření osamoceného nanodrátu mezi dvě elektrody je použití elektronové litografie [92,93] nebo usazením již vytvořeného nanodrátu pomocí magnetického nebo elektrického pole [88]. U takto připravených senzorů plynů byla kromě vysoké citlivosti dané zejména díky monokrystalickým vlastnostem struktury zjištěna i zvýšená selektivita [9]. Na obrázku 2.25 je znázorněno uspořádání senzoru plynů s využitím jediného nanodrátu jako FET (vlevo) a SEM snímek senzoru plynů s jediným nanodrátkem  $\text{SnO}_2$  (vpravo) [94].



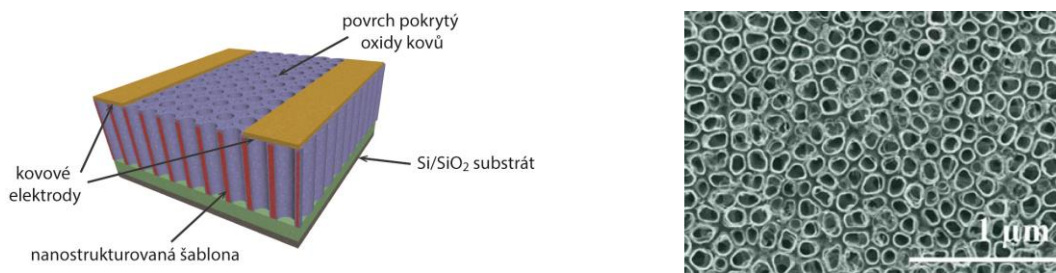
**Obrázek 2.25:** Uspořádání senzoru plynů s jedním nanodrátkem z oxidů kovů jako FET (vlevo) a SEM snímek jednoho nanodrátu z  $\text{SnO}_2$  ukotveného pomocí FIB (vpravo)[94].

Uspořádaná pole nanostrukturovaných částic tvořící citlivou vrstvu lze připravit pomocí pokročilých nanolitografických technik [92,93,95,96]. Často se také pro vytvoření nanostrukturovaného povrchu používá anodicky připravená maska z porézní aluminu (AAO) [97-100]. Na obrázku 2.26 je schématické znázornění senzoru plynů s nanostrukturovaným povrchem (vlevo) a ukázka pole nanosloupků  $\text{ZnO}$  dekorovaných kompozitem  $\text{SnO}_2$  a  $\text{Pd}$  (vpravo) [101].



**Obrázek 2.26:** Schematické znázornění uspořádání senzoru plynů s litograficky nanostrukturovanými materiály (vlevo) a SEM snímek pole nanosloupků  $\text{ZnO}$  pokrytého  $\text{SnO}_2$  a  $\text{Pd}$  (vpravo) [101].

Posledním zde uvedeným příkladem nanostrukturovaného senzoru plynů je uspořádání využívající samouspořádaných struktur nejčastěji připravených pomocí anodizace tenké kovové vrstvy  $\text{Al}$  [97,98] nebo  $\text{Ti}$  [102,103]. Takto připravené nanostruktury mohou sloužit také jako podkladové vrstvy pro nanosení tenké vrstvy oxidů kovů a tím jejich nanostrukturování [104,105]. Schematické znázornění uspořádání senzoru plynů založeného na samouspořádaných materiálech lze vidět na obrázku 2.27 (vlevo) a ukázku  $\text{TiO}_2$  anodizované citlivé vrstvy (vpravo) [103].



**Obrázek 2.27:** Schematické znázornění uspořádání senzoru se samouspořádanou nanostrukturovanou vrstvou (vlevo) a SEM snímek realizovaného povrchu TiO<sub>2</sub> citlivé vrstvy (vpravo) [103].

Všechna uvedená nanostrukturovaná uspořádání senzorů plynů lze dále modifikovat pomocí dopantů [106] a vytvářením nejrůznějších heterostruktur [9]. V tabulce 2.5 lze nalézt několik příkladů detekčních vlastností senzorů plynů využívajících nanostrukturované citlivé vrstvy [107].

**Tabulka 2.5:** Detekční schopnosti polovodivých senzorů plynů založených na (2D) nanostrukturách různých oxidů kovů [107].

Materiál		Detekovaný plyn	Nejnižší detekovaná koncentrace	Doba odezvy / Doba regenerace
SnO <sub>2</sub>	nanovlákná	Etanol	50 ppm (300 °C; S = 23)	N/A / 10 min
		H <sub>2</sub>	10 ppm (300 °C; S = 0,4)	N/A
	osamocený nanodráték	H <sub>2</sub>	100 ppm (20 °C; S = 13)	N/A
		vlhkost	RH: 30 % (30 °C; S = 1.25)	120 ÷ 170 s / 20 ÷ 60 s
	nanotyčinky	H <sub>2</sub>	100 ppm (150 °C)	N/A
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nanodrátky	Etanol	100 ppm (370 °C; S = 2)	10 s / 20 s
		NO <sub>2</sub>	1 ppm (250 °C; S = 2.57)	N/A
		H <sub>2</sub> S	200 ppb (P.T.*)	2 – 3 min / N/A
		Etanol	5 ppm (330 °C; S = 1,84)	6 s / 11 s
	osamocený nanodráték	H <sub>2</sub> S	1 ppm (120 °C)	48 s / 56 s
ZnO	nanotyčinky	H <sub>2</sub>	500 ppm (25 °C)	10 min / N/A
		H <sub>2</sub> S	50 ppb (P.T.; S = 1,7)	N/A
		Etanol	1 ppb (300 °C; S = 10)	N/A
		Metanol	50 ppm (300 °C; S = 3,2)	N/A
		Etanol	100 ppm (325 °C; S = 20)	N/A
	osamocený nanodráték	H <sub>2</sub>	200 ppm (P.T.; S = 0.04)	30 s / 50 ÷ 90 s
WO <sub>3</sub> nanodrátky		H <sub>2</sub> S	1 ppm (250 °C; S = 48)	N/A
		NH <sub>3</sub>	10 ppb (P.T.)	N/A
TeO <sub>2</sub> nanodrátky		NO <sub>2</sub>	10 ppm (26 °C)	10 min
		NH <sub>3</sub>	10 ppm (26 °C)	> 30 min
		H <sub>2</sub> S	50 ppm (26 °C)	N/A
CuO nanodrátky		CO	30 ppm (300 °C; S = 0.07)	N/A
CdO nanodrátky		NO <sub>2</sub>	1 ppm (100 °C; S = 0.27)	N/A

\*P.T. – pokojová teplota (25 °C)

### 3 Cíle disertační práce

Tato práce je zaměřená na výzkum mikrosenzorů plynů využívajících vlastností pokročilých 3D nanostrukturovaných vrstev polovodivých oxidů kovů jako citlivého materiálu. Hlavním cílem je nalezení nového řešení senzoru plynů přinášejícího miniaturizaci výsledné součástky a zlepšení základních parametrů, jako jsou citlivost, selektivita, spotřeba nebo dlouhodobá stabilita, a to díky vývoji a praktickému využití nové citlivé vrstvy z 3D nanostrukturovaných oxidů kovů. Při návrhu budou zohledněny požadavky levné výroby a kompatibility se stávajícími mikrotechnologickými výrobními postupy. Dílčím cílem je praktické ověření uplatnění nového senzoru pro detekci vodíku.

Pro systematické dosažení těchto cílů je třeba zaměřit se na komplexní řešení návrhu těchto součástek s využitím aktuálního stavu vědění. Hlavní cíle disertační práce lze shrnout do několika bodů:

1. Stanovení proměnných vstupujících do návrhu senzoru plynů založeného na polovodivých oxidech kovů a volba vhodného uspořádání.

Pochopení principu detekce plynů s využitím oxidů kovů a získání uceleného přehledu používaných uspořádání je nezbytné pro efektivní postup při návrhu nového řešení. Na základě získaných teoretických znalostí lze následně navrhnout nové řešení senzoru plynů, které bude využívat výhod nanostrukturovaných polovodivých materiálů.

2. Optimalizace návrhu nového uspořádání nanostrukturovaného senzoru plynů s využitím moderních simulačních prostředků.

U složitějších struktur, jako jsou porézní materiály nebo 3D nanostruktury, je třeba uvažovat vliv difuze na detekční schopnosti senzoru, a proto zde pro posouzení detekčních schopností zvoleného uspořádání budou použity nejnovější poznatky z teorie mikrofluidiky a simulačních technik.

3. Přizpůsobení stávajících výrobních technologií pro překonání problémů při přípravě funkčních vzorků senzorů plynů s novým uspořádáním a 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou.

Výroba funkčních vzorků senzorů plynů sestává z přípravy citlivé vrstvy různých typů uspořádaných polí nanosloupků z  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (v některých případech  $\text{WO}_3$ ) s využitím dvojvrstvy Al/Nb (Al/W) a její anodizace za asistence porézní aluminy a realizace nového uspořádání elektrod s využitím standardních mikrotechnologických postupů jako fotolitografie, depozice vrstev a leptání. Je zde třeba vyřešit problematiku kontaktování a integrace se stávajícími elektronickými systémy. Jednotlivé kroky přípravy funkčních vzorků budou průběžně kontrolovány pomocí SEM, EDX a optických analýz.

4. Charakterizace elektrických vlastností vyrobeného senzoru.

Získání základních ampérovoltových a dielektrických charakteristik citlivé vrstvy 3D nanostrukturovaného  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a stanovení pracovního bodu funkčního vzorku senzoru plynů s novým uspořádáním je nezbytné pro jeho další využití při detekci plynů a pro integraci do stávajících elektronických systémů.

5. Vývoj aparatury pro charakterizace senzorů plynů a ověření detekčních schopností vyrobeného senzoru při detekci vodíku a dalších plynů. Prokázání detekčních schopností použité 3D nanovrstvy Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a vyvození doporučení pro další vylepšení detekčních vlastností.

Charakterizace senzorů plynů zahrnuje zejména volbu vhodné metodiky a sestavení potřebné aparatury pro charakterizaci senzorů plynů s využitím znalostí z oblasti termodynamiky plynů. Samotná charakterizace připravených funkčních vzorků senzoru pak zahrnuje stanovení parametrů, jako jsou citlivost na H<sub>2</sub> a míra interference s dalšími plyny, stanovení doby odezvy/zotavení a nalezení ideální pracovní teploty připravené citlivé vrstvy s Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pro vybraný plyn H<sub>2</sub>. Na základě všech získaných poznatků lze následně vyvodit případná doporučení pro další vylepšení předkládaného uspořádání senzoru plynů.

## 4 Experimentální část

V této kapitole je nejprve uvedeny simulační nástroje použité při návrhu nového upořádání mikrosenzoru plynů a jeho teoretickém zkoumání. Dále zde jsou popsány postupy a vybavení pro přípravu a charakterizaci funkčního vzorku mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou vrstvou z oxidů kovů realizovaného v rámci předkládané práce.

### 4.1 Použité simulační prostředky

#### 4.1.1 Simulace proudění plynu v okolí citlivé vrstvy senzoru

Je známo, že Navier-Stokesovy rovnice běžně používané při modelování dynamiky tekutin v makrosvětě u struktur s rozměry řádově mikrometrů až nanometrů selhávají. Proto bylo třeba v předkládané práci pro teoretické řešení problematiky difuze plynu k povrchu nanostrukturovaného citlivého materiálu využít poznatky z oboru mikrofluidiky [108-111]. Na základě teoretických poznatků z mikrofluidiky vyplývá, že pokud kinetické vlastnosti molekul plynu převažují nad vlivem jejich střední volné dráhy, která se tak stává srovnatelná k rozměrům ohraničujícím tok plynů, pak se jedná o řídký plyn stejně jako je tomu u vakuové techniky. Pro klasifikaci režimu proudění se často uplatňuje Knudsenovo číslo ( $K_n$ ) [110,111], které představuje poměr střední volné dráhy molekuly plynu  $\lambda$  vůči charakteristickému rozměru soustavy  $L$  a je vyjádřeno rovnicí

$$K_n \equiv \frac{\lambda}{L}. \quad (4.1)$$

Střední volnou dráhu molekuly plynu lze vypočítat dle vztahu

$$\lambda = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot p}, \quad (4.2)$$

kde  $k_B$  je Boltzmanova konstanta,  $T$  je absolutní teplota,  $d$  je charakteristický rozměr molekuly a  $p$  je tlak. Například pro vzduch při standardních podmínkách  $T = 0^\circ \text{C}$  a  $p = 101,325 \text{ kPa}$  se v praxi udává hodnota  $\lambda = 3 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ . V tabulce 4.1 jsou uvedeny jednotlivé režimy proudění v závislosti na hodnotě Knudsenova čísla.

**Tabulka 4.1:** Přehled režimů proudění v závislosti na hodnotě Knudsenova čísla [110,111].

Typ proudění	Knudsenovo číslo	Možnosti řešení
Spojité proudění (angl. Continuum flow)	$K_n < 0,01$	Lze popsat Naviervými-Stokeslovými rovnicemi
Laminární proudění (angl. Slip flow)	$0,01 < K_n < 0,1$	Lze popsat Naviervými-Stokeslovými rovnicemi
Přechodová oblast (angl. Transitional flow)	$0,1 < K_n < 10$	
Molekulární proudění (angl. Free molecular flow)	$K_n > 10$	Monte Carlo simulace

Simulace kompletního mikrofluidního systému běžně zahrnují v oblasti proudění propojení elektrických, mechanických a teplotních dějů. S ohledem na molekulární povahu proudění v okolí zkoumaného nanostrukturovaného senzoru a geometrické složitosti se pro



řešení problematiky difuze nabízí využití numerických metod konečných prvků [109-111]. Pro řešení úloh molekulárního toku byl v práci použit modul Molecular Flow všestranného simulačního programu COMSOL Multiphysics od firmy COMSOL, Inc., (US). Použitý modul byl navržen k simulacím v režimech přechodného i molekulárního proudění. Pro simulaci proudění v těchto režimech je již dlouhou dobu využíváno Monte Carlo simulace tzv. DSMC (angl. Direct Simulation Monte Carlo) [110,111]. Během této simulace dochází k zaznamenávání trajektorií velkého množství náhodně pohybujících se částic procházejících systémem, ale zároveň zohledňujících statistickou odchylku nebo šum odpovídající modelovanému procesu. COMSOL dále nabízí alternativní přístup řešení simulací molekulárního proudění v čase a to pomocí metody nespojitých rychlostí (angl. discrete velocity method) a pro přechodná proudění metodu řešení pomocí mřížkových Boltzmanových kvadrurních rychlostí a metody úhlových koeficientů [109-111].

Použitý modul při řešení diferenciálních pohybových rovnic vycházejících z druhého Newtonova zákona využívá Eulerovy-Lagrangeovy rovnice. Síly působící na částici jsou rozděleny do dvou kategorií a to na síly způsobené vnějším polem a síly způsobené interakcí mezi částicemi. Síly vnějšího pole jsou v programu COMSOL Multiphysics většinou odvozeny na základě řešení celého modelu metodou konečných prvků. V našem případě je časová simulace provedena složením řešení jednotlivých ustálených stavů. Během Monte Carlo simulace je také možné na náhodně se pohybující částice aplikovat vliv vnějších sil usměrňující jejich pohyb a zahrnout interakce částic se stěnou systému jako adsorpce, desorpce, odrazení a další. Prostředí programu COMSOL Multiphysics nabízí širokou paletu nástrojů k záznamu a vizualizaci údajů, jako je nástroj statistického měření množství adsorbovaných molekul na vybrané ploše (Accumulators).

Jednotlivé částice jsou v modelu reprezentovány vektorem polohy  $\vec{q}$  a vektorem hybnosti  $\vec{p}$ . Pro stanovení aktuální pozice částice je pak vždy použita rovnice dle druhého Newtonova zákona

$$\frac{d}{dt}(m_p \cdot \vec{v}) = \vec{F}, \quad (4.3)$$

kde  $m_p$  je hmotnost částice,  $\vec{v}$  je vektor rychlosti částice a  $\vec{F}$  je vektor síly uplatněné na částici. Vektor rychlosti částice je pak definován jako

$$\vec{v} = \frac{d\vec{q}}{dt}. \quad (4.4)$$

Rychlost částic vstupujících do systému byla náhodně nastavena ve všech směrech s respektováním Maxwell-Boltzmanova zákona o distribuci rychlosti molekul. Maxwell-Boltzmanovou funkcí lze vyjádřit rozložení pravděpodobnosti v závislosti na rychlosti molekuly vybraného plynu a to pomocí funkce

$$f(v) = \sqrt{\left(\frac{m}{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T}\right)^3 4 \cdot \pi \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{m \cdot v^2}{2 \cdot k_B \cdot T}}}, \quad (4.5)$$

kde  $m$  je hmotnost molekuly plynu,  $k_B$  je Boltzmanova konstanta a  $T$  značí teplotu. Pro jednotlivé částice jsou v programu dále zahrnuty i vzájemné interakce mezi částicemi (například podle Coulombova zákona nebo Lennard-Jonesova potenciálu interakce molekul). Mimo hmotnosti částic je při výpočtu zahrnut i vliv jejich teploty a velikosti. Stejně jako

u makroskopického proudění lze i v případě molekulárního toku zahrnout efekt termoforéze, kdy jsou částice unášeny vlivem teplotního gradientu. Jako první použitý zákon pro modelování termoforéze v režimu makromolekulárního proudění postuloval Waldmann rovnici

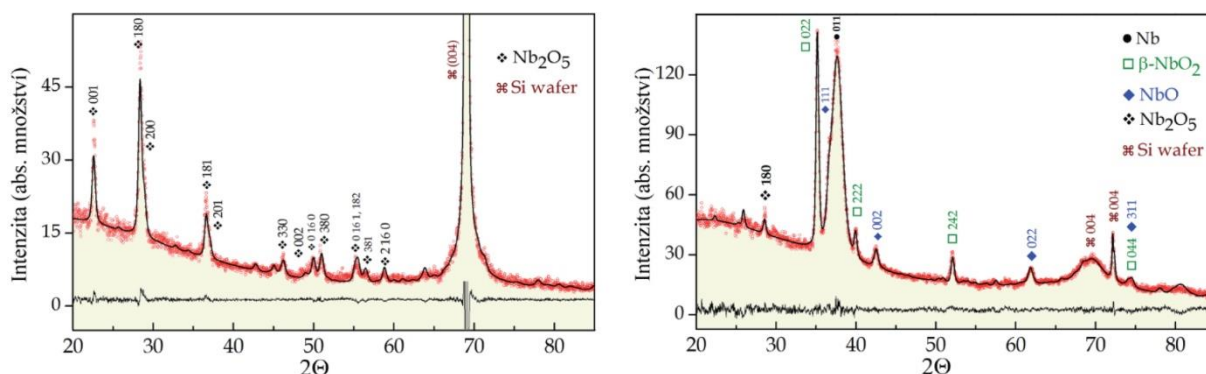
$$\vec{F}_{tp} = -\frac{16\sqrt{\pi}}{15} \cdot \frac{a^2 \cdot \kappa_2}{\sqrt{2 \cdot k_B \cdot \frac{T_0}{m}}} \cdot \nabla T_{\infty}, \quad (4.6)$$

kde  $T_0$  je průměrná teplota plynu v okolí částice,  $a$  je charakteristická velikost částice,  $m$  je hmotnost částice,  $\nabla T_{\infty}$  je gradient teploty a  $\kappa_2$  je tepelná vodivost plynu [112].

#### 4.1.2 Teoretické stanovení elektrických vlastností použitého materiálu

Mezi různými přístupy používanými pro teoretické stanovování vlastností materiálů jako jsou oxidy kovů je v poslední době věnovaná velká pozornost využívání teorie hustoty funkcionálů tzv. DFT (angl. Density Functional Theory). Jedná se o neempirickou techniku s dobře zavedenou teorií, kdy nejsou zapotřebí předchozí experimentální data. Za teorii DFT byli dokonce oceněni Nobelovou cenou Hohenberg a Khon (1964) a Khon a Sham (1965) [69]. Tato teorie umožňuje využít jak výhod krystalické symetrie, tak je jí možné použít i na povrchy nebo nesymetrické systémy jako jsou molekuly. Od jejího zavedení je chemiky široce používána pro pochopení chování molekul a dokonce i pro studium katalýzy, což může být snadno využito při zkoumání vlastností chemických senzorů obecně. Výsledky obdržené na základě DFT mohou být následně porovnány s experimentálními daty.

V předkládané práci je použita DFT pro teoretické stanovení materiálových parametrů vybraných oxidů niobu, jako jsou šířka zakázaného pásu energií ( $E_g$ ), rozložení jednotlivých energetických pásů a hustoty stavů (DOS). Mřížkové parametry pro modely zkoumaných krystalických struktur byly získány z databáze Crystallography Open Database (<http://www.crystallography.net>). Parametry modelů buněk krystalů oxidů niobu odpovídají mřížkovým parametrům zjištěným Dr. Mozalevem na základě XRD analýzy anodicky připravených vzorků citlivých vrstev používaných i v této práci (viz obrázek 4.1) a uvedených ve vědeckých publikacích [113-116]. Modely primitivních krystalografických buněk byly použity pro simulaci jednotlivých energetických pásů a DOS pomocí DMol3 DFT algoritmu v komerčním simulačním programu Material Studio v7.0 od firmy Accelrys Software Inc., (US).



**Obrázek 4.1:** XRD analýza složení Nb<sub>x</sub>O<sub>x</sub> nanostrukturovaných sloupků po odleptání aluminu žíhané při 550 °C (vlevo) ve vzduchu, (vpravo) ve vakuu (doba žíhání 2 h při tlaku 10<sup>-5</sup> Pa) [116].



## 4.2 Příprava mikrosenzorů plynů s 3D nanostrukturovanou vrstvou

V této kapitole budou popsány jednotlivé technologické procesy a zařízení použité při výrobě funkčních vzorků trojrozměrně uspořádaných nanostrukturovaných senzorů plynů založených na polovodivých oxidech niobu.

### 4.2.1 Příprava citlivé nanovrstvy tvořené polem nanosloupků oxidů niobu

Pro přípravu vrstev nanostrukturovaného  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se používají technologie, jako jsou naprašování pod úhlem (GLAD – Glancing angle deposition) [117], sol-gel proces [118] nebo chemická depozice z plynné fáze [119]. V této práci byla zvolena metoda anodické oxidace, která představuje stále jednu z nejlevnějších a nejefektivnějších metod přípravy nanostrukturovaných materiálů využívající jejich schopnosti samouspořádávání [119-122].

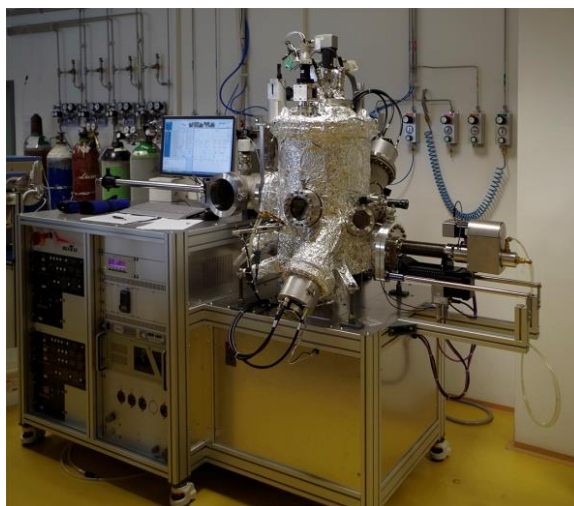
Jedny z prvních pokusů přípravy nanostrukturovaných oxidů niobu pomocí anodické oxidace provedl Sieber s jeho spolupracovníky [119]. V jejich případě největší problém představoval agresivní elektrolyt, který neumožňoval růst vrstvy větší než 500 nm a způsoboval nepravidelnou morfologii. Nedocentitelné poznatky v této problematice lze nalézt i v práci Lua a jeho týmu [123]. Další vylepšený elektrochemický postup byl zaveden až Sarganovem a Mozalevem [124], ve kterém byly syntetizovány prostorově uspořádané nanostruktury kovových oxidů prostřednictvím anodizace tenké vrstvy Al nanosené na vrstvě kovu umožňující následnou reoxidaci.

#### 4.2.1.1 Základní substrát pro výrobu funkčních vzorků

Jako základní substrát pro výrobu funkčních vzorků senzorů plynů byl použit oboustranně leštěný 4“ křemíková deska (wafer) s vodivostí N-typu dotovaný fosforem (On Semiconductor Czech Republic, s.r.o., CZ). Tloušťka použitého substrátu byla 525  $\mu\text{m}$  ( $\pm 38$  nm) s krystalografickou orientací (100), měrnou elektrickou rezistivitou  $4 \div 40 \Omega \cdot \text{cm}$  a izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$  připravenou pomocí CVD o tloušťce 500 nm.

#### 4.2.1.2 Depozice tenké vrstvy Nb a Al

Na několik základních substrátů byly pomocí zařízení pro iontové naprašování metodou IBAD (z ang. Ion Beam Assisted Deposition) [125] nanoseny vrstvy Nb v tloušťkách od 110 do 250 nm a následně vrstva Al o tloušťce od 500 do 1000 nm. Použití křemíkového waferu je zásadní pro dosažení mikroskopicky hladkého povrchu vhodného k procesu anodizace a následné reanodizace. Pro naprašování byla použita IBAD aparatura (BESTEC GmbH, DE) instalovaná ve Výzkumném centru SIX, VUT v Brně (viz obrázek 4.2). Po procesu naprašování vrstvy Al/Nb byl základní substrát rozdělen pomocí diamantového hrotu na vzorky o rozměrech 2 cm  $\times$  2 cm. V tabulce 4.2 jsou uvedeny parametry použité při naprašování základních vrstev Al/Nb.



**Obrázek 4.2:** IBAD naprašovačka od firmy BESTEC.

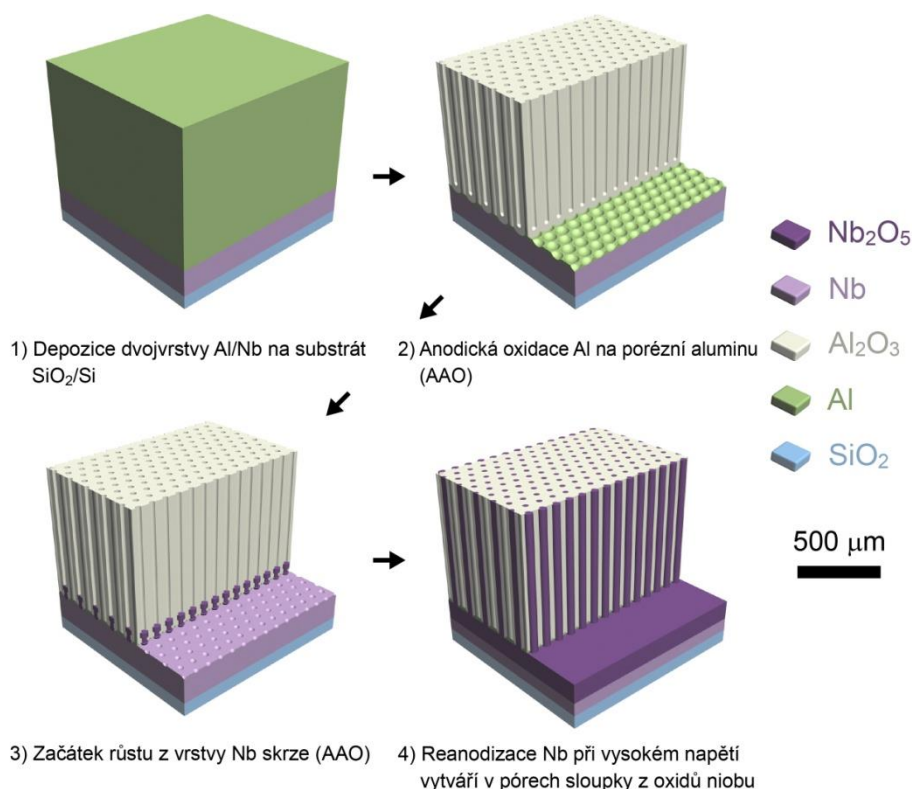
**Tabulka 4.2:** Parametry použité při naprašování vrstev Nb a Al metodou IBAD.

Parametr / Vrstva	Nb	Al
Napětí svazku [V]	600	900
Proud svazku [A]	0,044	0,043
Urychlovací napětí [V]	600	180
Urychlovací proud [A]	0,002	0,002
Emisní napětí [V]	50	50
Emisní proud [A]	0.044	0.043
Průtok Ar [ $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ]	3,8	3,7
RF výkon/odražený [W]	78	77
Vypočtená rychlost naprašování [ $\text{\AA} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	0,48	0,73
Čistota použitého materiálu udávaná výrobcem [%]	99,995	99,9

#### 4.2.1.3 Příprava nanostrukturovaného materiálu metodou anodické oxidace

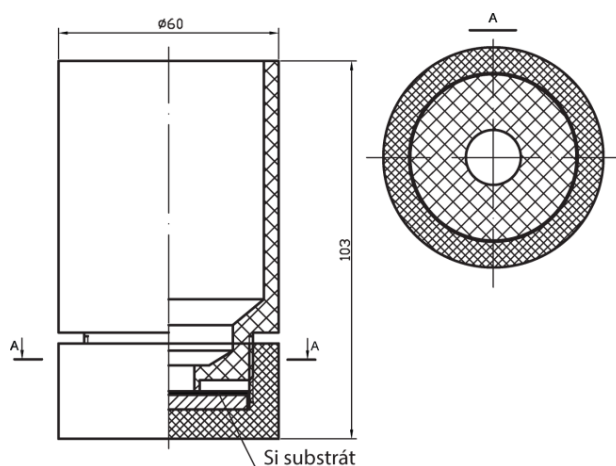
Příprava oxidů niobu v podobě uspořádaného pole nanosloupků metodou anodické oxidace sestává ze dvou kroků. V prvním kroku probíhá anodizace tenké vrstvy Al a její přeměna na nanoporézní masku z oxidu hlinitého (AAO). Během následujícího kroku reanodizace je podkladní vrstva kovu přeměňována na oxidy kovu, které prorůstají skrze vytvořené póry v AAO. Výhodou této metody je, že směs oxidů niobu ( $\text{Nb}_x\text{O}_x$ ) neroste pouze na povrchu, ale i podél celého póru. Při anodizaci lze řídit rozměry výsledné struktury pomocí parametrů, jako je použitý anodizační roztok, teplota procesu, průběhu anodizačního napětí/proudu, tloušťka a kvalita výchozího materiálu. V současné době jsou známy parametry anodizace, se kterými lze vyrobit sloupky o šířce  $30 \div 150 \text{ nm}$  a délce až  $900 \text{ nm}$  při zachování obou rozměrů v poměru 1:20 [116,126-128]. Takto připravené nanosloupky jsou ukotveny k tenké vrstvě  $\text{NbO}_2$  vytvořené během anodizace na povrchu matiční vrstvy Nb, nebo přímo k matiční vrstvě Nb. Struktury vytvořené v rámci této práce mají gradient chemického složení měnícího se od amorfního  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  s příměsí  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Si- a zbytky P na povrchu až po  $\text{NbO}_2$  v hlubších oblastech [116]. Následné vysokoteplotní žhánání umožňuje kontrolovanou rekrystalizaci a tak formování  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NbO}_2$  a NbO krystalů, což znamená přechod od téměř dokonalého dielektrického chování u  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  přes polovodivé chování N-typu polovodiče u  $\text{NbO}_2$  až po vodivého u NbO [116,129-133]. Další výhodou použité metody je růst vrstvy s jemným krokem

bez dielektrického proražení (namáhání), bez výskytu nadbytečného pnutí způsobujícího defekty fázových přechodů a destruktivního rozpouštění na rozhraní, což je pro oxidy niobu unikátní chování a pro senzory plynů důležitá vlastnost z hlediska stability. Jednotlivé kroky anodizace a formování citlivé vrstvy uspořádaného pole nanosloupků z oxidů niobu lze vidět na obrázku 4.3.



**Obrázek 4.3:** Schematické znázornění jednotlivých kroků vytváření uspořádaného pole nanosloupků z oxidů niobu metodou anodické oxidace.

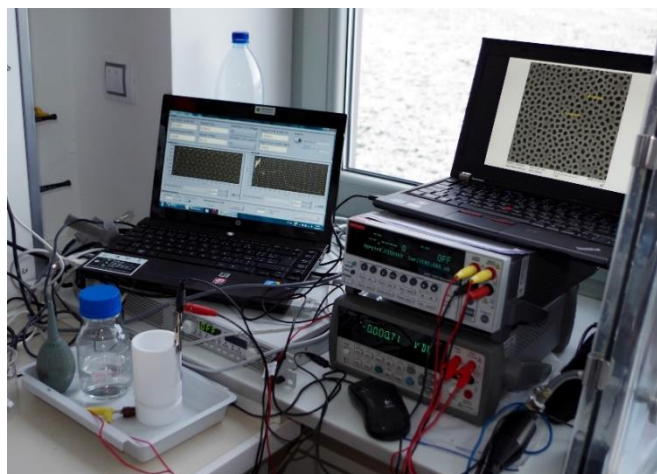
Pro anodizaci byla použita dvouelektrodová teflonová cela navržená Dr. Alexandrem Mozalem k přípravě anodických kruhových vrstev, jejíž náčrtek lze vidět na obrázku 4.4. Kulatý otvor na dně fixační části teflonové cely slouží jako ochranný kroužek oddělující část vzorku od anodizačního roztoku. V rámci práce byly použity anodizační cely s možností výroby kruhů o průměrech 10 a 15 mm. Před naplněním cely anodizačním roztokem je nejprve třeba křemíkový substrát s vrstvou Al/Nb upevnit na dně teflonové cely povrchem Al vrstvy směrem vzhůru tak, aby Al mohlo tvořit anodu. Po naplnění cely anodizačním roztokem se do cely z horní volné strany vkládá nerezová spirálka, které při anodizaci funguje jako katoda.



**Obrázek 4.4:** Náskres teflonové elektrochemické anodizační cely navržené Dr. Mozalemem určené k přípravě citlivých vrstev o průměru 14 mm.

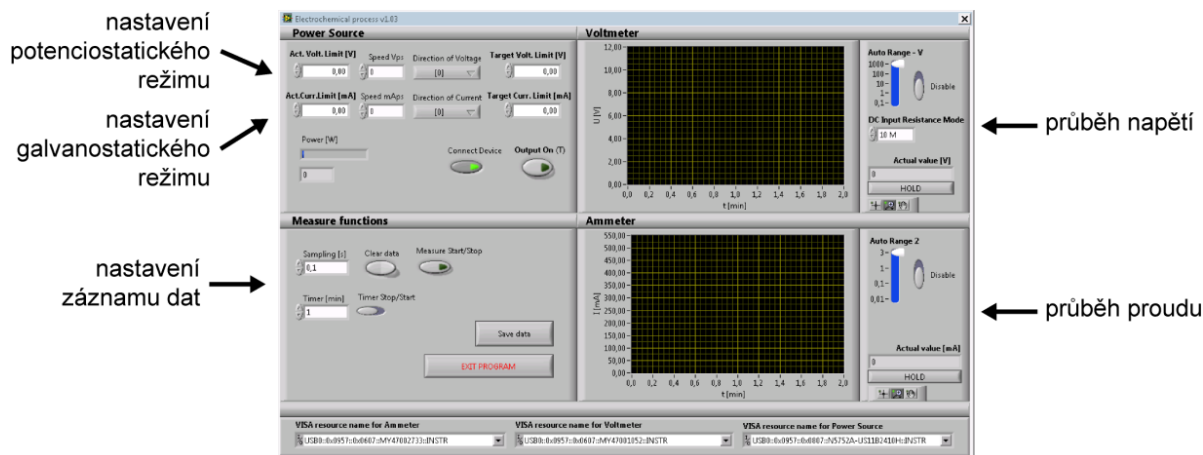
Pro přípravu 3D nanostrukturovaných vrstev prezentovaných v této práci byl anodizačním elektrolytem pro anodizaci dvojvrstvy Al/Nb vodný roztok s  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  kyseliny šťavelové ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) a  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  kyseliny sírové ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Pro následný růst  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanosloupků s tenkou vrstvou  $\text{NbO}_2$  bylo nejlepších výsledků dosaženo pomocí následné reanodizace v roztoku  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  kyseliny fosforečné ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) [120,126]. Pro zvýšení anodizačního potenciálu a růst vrstev  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  bez spodní tenké vrstvy  $\text{NbO}_2$  byl použit roztok s borátovým pufrům s  $\text{pH} \sim 7$ . Během každého anodizačního kroku byla udržována konstantní teplota roztoků pomocí termostatu typicky na úrovni  $+1^\circ\text{C}$ . Pro přípravu roztoků byla použita demineralizovaná (DEMI) voda z aparatury Millipore RG system MiliQ od firmy Millipore Corp, (US) s naměřenou hodnotou vodivosti  $0,055 \mu\text{S}$ .

Jako anodizační jednotka byl použit programovatelný zdroj Keithley 2410, který umožňuje pro anodizaci použít elektrického napětí v rozsahu  $\pm 1100 \text{ V}$  s rozlišením  $\pm 5 \mu\text{V}$  a elektrického proudu v rozsazích od  $\pm 10 \text{ pA}$  po  $\pm 1 \text{ A}$ . Anodizační aparaturu použitou pro přípravu vzorku v rámci předkládané práce lze vidět na obrázku 4.5.



**Obrázek 4.5:** Aparatura pro výrobu citlivé vrstvy senzoru plynů pomocí anodické oxidace.

Na obrázku 4.6 lze vidět aplikaci vytvořenou v rámci této práce pro interaktivní řízení a záznam průběhu procesu anodizace a následné reanodizace, která byla sestavena v programovacím prostředí LabView od firmy National Instruments Corp., (US).



**Obrázek 4.6:** Snímek virtuálního panelu aplikace pro interaktivní řízení a záznam průběhu anodizačních procesů.

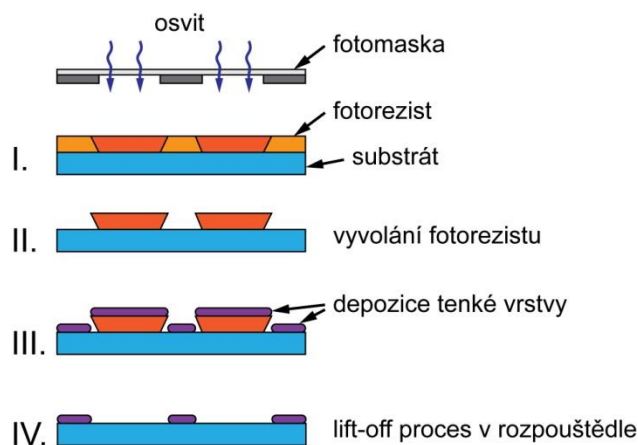
#### 4.2.1.4 Žihání vrstev citlivého materiálu

Žihání bylo provedeno za použití vakuové pece od firmy Vakuum Praha spol. s r.o., (CZ) instalované ve Výzkumném centru SIX. Tato vakuová pec umožňuje vzorky žíhat při teplotách až 600 °C a to i v Ar nebo N<sub>2</sub> inertní atmosféře. Komoru vakuové pece lze díky turbomolekulární vývěvě vyčerpat na tlak 10<sup>-5</sup> Pa. Díky použité vakuové peci bylo možné provádět žihání s vysokou homogenitou rozložení tepla a nízkou kontaminací nečistotami [131]. Vzhledem k absenci jiných plynů (zejména kyslíku při použití inertní atmosféry), materiály během žihání nereagují s ostatními plyny, jako je tomu v případě jiných typů pecí.

#### 4.2.2 Příprava horní elektrody

Po přípravě aktivní vrstvy uspořádaného pole polovodivých nanosloupků fixovaných v porézní alumině následuje postupně příprava izolační vrstvy a vrchní elektrody. Zde nachází uplatnění technika UV fotolitografie běžně používaná v mikroelektronice pro selektivní opracování částí tenkých vrstev nebo materiálu substrátu [37,134] a technika naprašování [125]. Zvolením tzv. lift-off procesu nebylo následně nutné použít agresivní leptadla pro strukturování horní elektrody vytvořené z Au nebo Pt. Dalšími výhodami použití lift-off procesu bylo to, že povrch byl chráněn fotorezistem před kontaminací nežádoucím materiálem a bylo možné vytvořit plynulý přechod elektrody z izolační vrstvy na pole nanosloupků. Zásadní pro tuto metodu je použití negativního fotorezistu jak lze vidět na obrázku 4.7, kde je vyobrazen postup přípravy jedné tenké vrstvy metodou lift-off [37,134].





**Obrázek 4.7:** Jednotlivé kroky lift-off procesu strukturování tenkých vrstev.

#### 4.2.2.1 Příprava fotomasky

K přípravě podkladů pro výrobu fotomasek jednotlivých vrstev byl použit volně dostupný editor technologických vrstev KLayout ver. 0.24.5 od Matthiase Köfferleina, (DE), jehož jednou z mnoha předností je možnost hierarchického návrhu požadované struktury a tím významného urychlení celého návrhu. Standardním výstupem programu je soubor ve formátu GDS, který umožňuje následný export do vektorové grafiky vhodné pro dosažení maximální ostrosti předlohy při výrobě na osvitových jednotkách. Veškeré použité předlohy byly zhotoveny u firmy ARTAX, a.s., (CZ) na jednotce Heidelberg Herkules (DE) s udávaným rozlišením 3600 DPI. Dodané fotomasky dosahovaly v praxi minimálního rozlišení cesta/mezera  $\sim 25 \mu\text{m}$ .

#### 4.2.2.2 Nanesení motivu z fotorezistu

Dle požadavků na negativní profil vytvrzeného fotorezistu pro lift-off byl vybrán fotorezist AZ5214E a vývojka AZ726MIF od firmy Merck Performance Materials GmbH, (DE). Jedná se o obrazově reverzní rezist pro vysoké rozlišení, u kterého osvětlená místa zůstávají vytvrzená. Před nanesením fotorezistu byly jednotlivé vzorky pomocí topné desky zbaveny vzdušné vlhkosti temperováním na  $130^\circ\text{C}$  po dobu 10 min. Následně, byl pomocí pipety nanesen fotorezist metodou spin-coating při rychlosti  $4000 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$  s náběhem  $500 \text{ ot} \cdot \text{s}^{-1}$  po dobu 40 s. Zvolená rychlost nanášení odpovídá výsledné tloušťce fotorezistu  $\sim 1,4 \mu\text{m}$ . Po nanesení fotorezistu bylo třeba provést 1. vytvrzení tzv. „prebake“ při teplotě  $110^\circ\text{C}$  po dobu 1 min s následnou technologickou přestávkou 3 min. Dalším krokem bylo sesouhlasení fotomasky se vzorkem s následným osvitom na osvitové jednotce MEGA AZ 210 od firmy Mega Electronics Ltd, (UK) po dobu 25 s a následnou technologickou přestávkou 5 min. Tato UV osvitová jednotka disponuje vakuem pro přítlak fotomasky, pracovní plochou  $260 \times 355 \text{ mm}$  a výkonem zářivek  $8 \times 15 \text{ W}$  ( $4\text{--}5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). K zajištění přilnutí a fixaci sesouhlaseného motivu se vzorkem bylo použito standardní mikroskopové sklíčko přikládávané přes fotomasku. Dalším krokem reverzní fotolitografie bylo 2. vytvrzení tzv. „reverse bake“ při teplotě  $120^\circ\text{C}$  po dobu 2 min s další technologickou přestávkou minimálně 3 min. Před konečným vyvoláním motivu je nutné celý vzorek opět osvitit bez masky po dobu 100 s tzv. „flood exposure“. Poslední fází přípravy masky z fotorezistu je vyvolání. Jednotlivé vzorky byly ponořeny do vývojky na dobu 60 s a poté řádně opláchnuty v kádince s demineralizovanou vodou a osušeny. Veškeré uváděné časy a technologické přestávky jsou nutné pro dosažení požadovaného výsledku. Na obrázku 4.8 lze vidět kompletní vybavení použitého pracoviště fotolitografie, které je umístěné

do laminárního boxu Telstar BV-100 s odtahem 1100 3/h a HEPA filtrem H14 pro zajištění bezprašného procesu.



**Obrázek 4.8:** Laminární box s vybavením pracoviště fotolitografie (vlevo) a UV osvitová jednotka MEGA AZ 210 (vpravo).

#### 4.2.2.3 Depozice tenké vrstvy $\text{SiO}_2$ , $\text{NiCr}$ , $\text{Au}$ , $\text{Pt}$

Příprava tenkých vrstev při vytváření horní elektrody s kontakty byla realizována na vysokovakuové magnetronové naprašovačce instalované ve Středoevropském technologickém institutu VUT v Brně dodané firmou BESTEC GmbH, (DE). Zařízení disponuje komorou pro magnetronové naprašování z 8 terčů. Pro vyčerpání komory je instalována turbomolekulární vývěva spolu s titanovou sublimační pumpou dovolující dosažení tlaku až  $3 \cdot 10^{-9}$  mbar. Během procesu je do komory zaváděn Ar pomocí regulátoru průtoku do  $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Dále je zde možnost pomocí regulátoru průtoku do komory zavést pro potřeby reaktivního naprašování plyn  $\text{O}_2$  nebo  $\text{N}_2$  s průtokem do  $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Maximální velikost naprašovaného substrátu je do 6 '' s možností předehřevu na  $850^\circ\text{C}$ . Součástí aparatury jsou tři DC zdroje o výkonu 500 W a RF zdroj o výkonu 300 W. Parametry použité při naprašování jednotlivých tenkých vrstev a čistoty použitých materiálů jsou uvedeny v tabulce 4.3. Pro zlepšení adheze Au a Pt byla během jednoho procesu pod tyto vrstvy nejprve naprašena vrstva 10 nm NiCr. Všechny naprašované materiály byly dodány firmou Kurt J. Lesker Company, (US).

**Tabulka 4.3:** Parametry naprašování tenkých vrstev připravených na vysokovakuové magnetronové naprašovačce BESTEC.

Parametr	$\text{SiO}_2$	$\text{NiCr}$	$\text{Au}$	$\text{Pt}$
Výkon [W]	N/A	50	50	50
Napětí svazku [V]	574	N/A	N/A	N/A
Kapacitní přizpůsobení [pF]	558	N/A	N/A	N/A
Kapacitní zátěž [pF]	999	N/A	N/A	N/A
Tlak procesu [mBar]	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Průtok Ar [ $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ]	20	30/2*	30/2*	30/2*
RF výkon/odražený [W]	100/2	N/A	N/A	N/A
Vzdálenost vzorku od zdroje [mm]	107	197	197	197
Rotace vzorku [ $\text{ot} \cdot \text{min}^{-1}$ ]	30	30	30	30
Vypočtená rychlost naprašování [ $\text{\AA} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	0,3	0,4	1,00	0,67
Čistota použitého materiálu udávaná výrobcem [%]	99,995	99,9	99,999	99,99

\* Celkový průtok plynu byl rovnoměrně rozdělen pro dva současně naprašované terče.

#### 4.2.2.4 Lift-off proces

Rozpuštění vytvrzeného fotorezistu pokrytého tenkou vrstvou naprášeného materiálu a tím vytvoření požadovaného motivu bylo provedeno pomocí organického rozpouštědla dimethylsulfoxidu ( $\text{CH}_3)_2\text{SO}$  známého pod zkratkou DMSO od firmy Sigma-Aldrich spol. s r.o., (CZ). Po celou dobu ponoření vzorku bylo rozpouštědlo DMSO vyhříváno na teplotu 60 °C. Po prvních 20 minutách rozpouštění byla kádinka se vzorkem ponořena do ultrazvukové čističky SONOREX DIGITAL 10 P od firmy BANDELIN electronic GmbH & Co. KG, (DE). Na vzorek byl ve vodní lázni výhřevné na 60 °C a s nastaveným výkonem ultrazvuku na hodnotu 10 % aplikován ultrazvuk po dobu dvou minut. Po aplikaci ultrazvukového čištění byl vzorek ponechán po dalších 10 min v DMSO a poté důkladně opláchnut dostatečným proudem demineralizované vody a osušen jemným proudem suchého vzduchu.

#### 4.2.3 Leptání nanoporézní masky z oxidu hlinitého

Pro selektivní leptání nanoporézní masky z oxidu hlinitého ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) byl připraven roztok složený z 20 g oxidu chromového ( $\text{CrO}_3$ ) a 35 g kyseliny fosforečné ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) rozpuštěných v jednom litru demineralizované vody. Během leptání byla použita uzavřená nádoba s dávkou 75 ml leptadla temperovaného ve vodní lázni na 70 °C. Z důvodu prokázané vysoké patogenity trojmocného chromu bylo nezbytné celý proces provádět z největší obezřetností v digestoři s dostatečným odtahem. Sestavu použitou pro leptání vzorků vyrobených v rámci předkládané práce lze vidět na obrázku 4.9.



**Obrázek 4.9:** Pracoviště pro selektivní leptání oxidu hlinitého.

#### 4.2.4 Dělení funkčních vzorků senzorů plynů pomocí laseru

Pro dělení substrátu s připravenými funkčními vzorky mikrosenzorů plynů byl použit výkonný Nd-YAG laser AUREL ALS300 od firmy AUREL AUTOMATION SPA, (IT). Laser AUREL ALS 300 disponuje výkonem svazku 5 W kontinuálně a 25 W v pulsním režimu, pracovní plochou 330 × 180 mm, rozlišením posuvu 2,5 μm a šířkou řezu od 40 do 60 μm.

#### 4.2.5 Kontaktování

Kontaktování funkčních vzorků senzorů plynů vyrobených v rámci předkládané práce k pouzdu TO-8 bylo provedeno na poloautomatické kontaktovací stanici HB16 od firmy TPT



Wire Bonder, (DE). Kontaktovací stanice HB16 umožňuje kontaktování metodou ultrazvuku nebo ultrazvuku společně s termokompresí. Parametry použité při kontaktování metodou hranového svařování tzv. „wedge“ pro jednotlivé kontakty lze nalézt v tabulce 4.4. Pro vytvoření kontaktů byl použit Al drát o průměru 25  $\mu\text{m}$ . Během kontaktování byl vzorek pomocí vyhřívaného stolku stanice temperován na teplotu 70  $^{\circ}\text{C}$ .

**Tabulka 4.4:** Nastavení kontaktovací stanice HB16 během kontaktování funkčního vzorku nanostrukturovaného senzoru plynů na pouzdro TO-8.

Parametr	1. svár pouzdro TO-8 (Al drát 25 $\mu\text{m}$ )	2. svár kovová ploška senzoru (Al drát 25 $\mu\text{m}$ )
Výkon ultrazvuku [mW]	800 / 190	500 / 280
Čas působení [ms]	700 / 380	400 / 250
Přítlačná síla nástroje [mN]	400 / 90	350 / 280
Smyčka (Looph)	1500	
Posun v ose Y (YWay)	0	

### 4.3 Charakterizace funkčních vzorků senzorů plynů

#### 4.3.1 Kontaktní měření 3D profilu povrchu

Základní analýza tloušťky a drsnosti jednotlivých vrstev vytvořených během fotolitografického procesu byla provedena na zařízení pro kontaktní měření 3D profilu materiálů DektakXT od firmy Bruker Corporation, (US). Maximální udávané vertikální rozlišení je 0,1 nm na rozsahu  $>5 \mu\text{m}$  s opakovatelností lepší než 5  $\text{\AA}$ . Součástí pracoviště byla počítačová stanice s programem Vision64 umožňující ovládání profilometru, odečítání rozměrů, zpracování a export dat.

#### 4.3.2 Optická inspekce

Optická inspekce vyrobených vzorků byla provedena pomocí optického mikroskopu Zeiss Axio Imager M2 od firmy Carl Zeiss Meditec AG, (DE). Tento mikroskop disponuje motorizovaným systémem ostření a dovoluje dosáhnout optického zvětšení v rozsahu  $50 \div 1000$  krát. Předností tohoto mikroskopu je režim mikroskopie temného pole označovaného jako DFM z anglického názvu Dark Field Microscopy. V tomto režimu dochází ke zvýraznění hran sledovaných objektů, což bylo použito během práce zejména k hledání makroskopických defektů a nečistot na povrchu vyrobených vzorků. Součástí pracoviště optického mikroskopu byla i počítačová stanice s programem Axio umožňující přes digitální kameru záznam sledovaného obrazu s následnou možností korekce obrazu a řadou nástrojů pro měření sledovaných geometrických útvarů.

#### 4.3.3 SEM a EDX analýzy

Povrchy vzorků vytvořených v rámci práce byly zkoumány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) MIRA II/LMU firmy Tescan s.r.o. (CZ) s udávaným rozlišením až 1,2 nm. Součástí použitého přístroje byl i vestavěný energiově disperzní detektor (EDX) X-Max 50 od firmy Oxford Instruments (UK), kterým byly provedeny prvkové analýzy vyrobených nanostruktur. Použité pracoviště SEM a EDX analýzy s pohledem do komory

při zkoumání vzorků lze vidět na obrázku 4.10. Prvkový detektor byl ovládán z programové platformy Aztec s prvkovým rozlišením B až Pu a udávaným rozlišením větším než 135 keV na Mn K $\alpha$  linii.

Veškeré SEM analýzy byly provedeny ve vysokovakuovém módu  $10^{-4}$  Pa na detektoru sekundárních elektronů InBeam pro vysoké rozlišení s urychlovacím napětím 15 až 30 kV. Parametry analýz EDX byly upravovány dle velikostí pozorovaných povrchů s ohledem na tvar a hloubku interakční oblasti RTG záření při urychlovacím napětí 15 kV.



**Obrázek 4.10:** Rastrovací elektronový mikroskop MIRA II/LMU s instalovaným detektorem EDX X-Max 50 (vlevo) a pohled do komory mikroskopu během analýzy vzorku (vpravo).

#### 4.3.4 Stanovení ampérvoltových charakteristik

Ampérvoltové charakteristiky patří mezi základní metody testování polovodičových struktur [135]. Elektrická charakterizace vyrobených vzorků byla provedena na hrotovém zařízení CASCADE M150 vybaveného magnetickými mikromanipulátory od firmy Cascade Microtech, Inc. (USA), ke kterému byl připojen analyzátor polovodičových součástek Keithley 4200 se třemi stejnosměrnými měřicími zdroji od firmy Tektronix, Inc. (USA). Tato aparatura umožňuje kontaktovat vyrobené polovodičové struktury pomocí jehlových hrotů o průměrech (0,6; 2,4; 15; 25)  $\mu\text{m}$  a měření stejnosměrných ampérvoltových charakteristik v rozsazích proudů od  $\pm 1$  nA do  $\pm 100$  mA a v rozsahu napětí do  $\pm 100$  V. Pro potřeby mikrokontaktování je pracoviště vybaveno optickým mikroskopem LEICA S8AP0 od firmy Leica Microsystems IR GmbH (Německo).

Zatímco ampérvoltové a impedanční charakterizace použité v této práci umožňují zkoumání základních elektrických vlastností, teplotní spektroskopické metody založené na tepelném vybuzení nosičů náboje umožňují odhalit detailnější informace o vlivech příměsí a umožňují tak odhalit uplatněné transportní mechanismy [38,135,136]. Za účelem stanovení teplotních závislostí bylo hrotové pracoviště doplněno o keramickou vyhřívanou podložku, která umožňovala temperovat testované vzorky v rozsahu (20 ÷ 250)  $^{\circ}\text{C}$ . Aparaturu použitou pro ampérvoltovou charakterizaci lze vidět na obrázku 4.11.

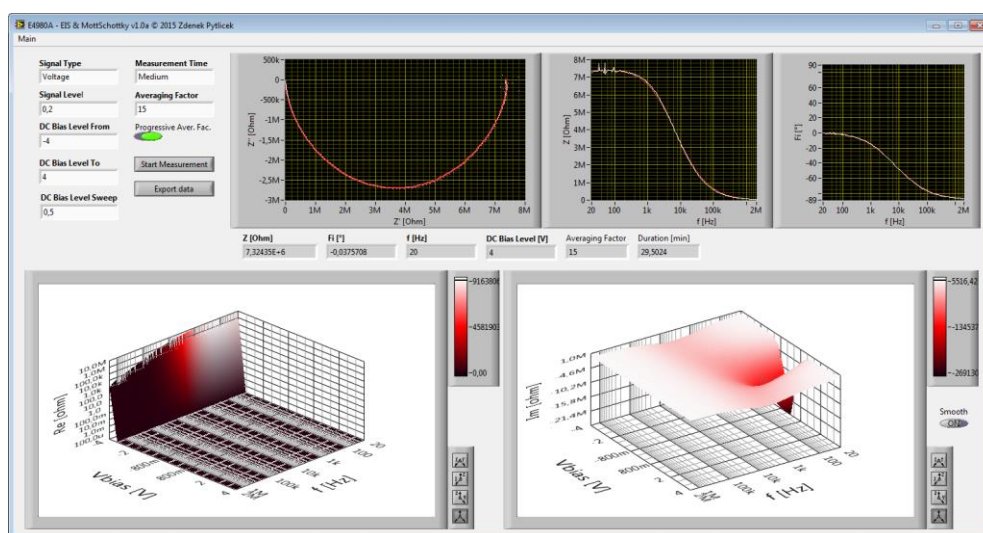


**Obrázek 4.11:** Hrotové zařízení CASCADE M150 (vlevo) a detail vyhřívací platformy (vpravo).

#### 4.3.5 Charakterizace dielektrických vlastností

Dielektrické vlastnosti jednotlivých vzorků byly proměřeny precisním LCR analyzátozem od firmy Keysight Technologies Inc. (U.S.) E4980A, který umožňuje stanovit impedanci v rozsahu od 20 Hz do 2 MHz pomocí sinusového testovacího signálu o velikosti až 20 Vrms a zároveň dovoluje stejnosměrnou polarizaci vzorku v rozsahu  $\pm 40$  VDC. Funkční vzorky senzorů plynů byly připojeny k LCR analyzátoru pomocí hrotů aparatury CASCADE M150 popsané v předchozí kapitole.

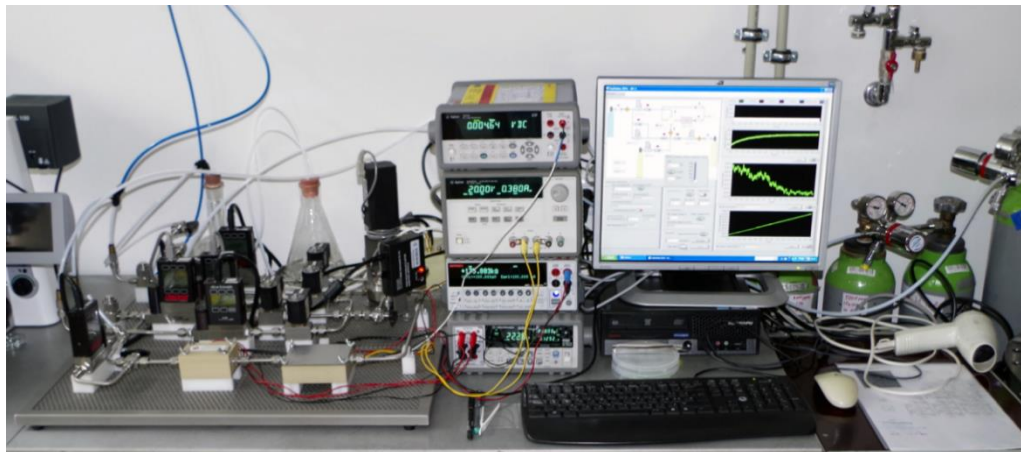
Pro komunikaci s LCR analyzátozem byla v rámci této práce vytvořena aplikace v programovacím prostředí LabView, která umožňuje zaznamenat průběh reálné a imaginární části impedance vzorku a export získaných dat do souboru ve formátu CSV. Vytvořenou aplikaci pro ovládání LCR analyzátoru lze vidět na obrázku 4.12. Dielektrické vlastnosti vyrobených mikrosenzorů plynů a jejich 3D nanostrukturované vrstvy byly následně analyzovány na základě teorie z oblasti elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) [137-139].



**Obrázek 4.12:** Snímek virtuálního panelu aplikace pro stanovení dielektrických vlastností vzorků pomocí LCR analyzátoru E4980A.

#### 4.3.6 Aparatura pro charakterizaci senzorů plynů

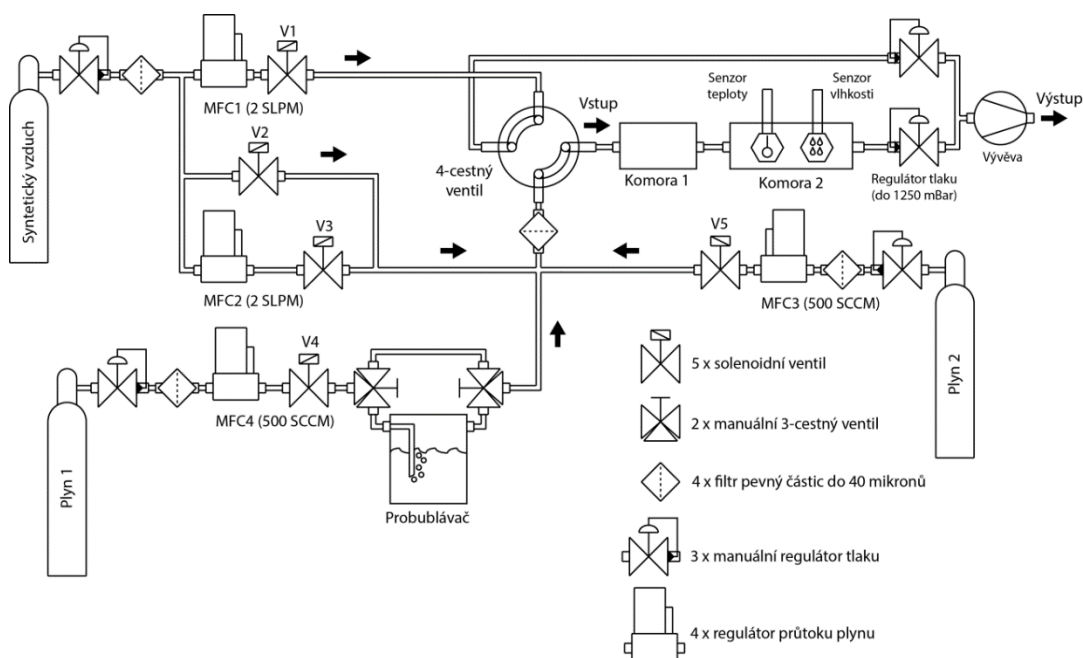
Pro potřeby charakterizace detekčních schopností senzorů plynů připravených v rámci této práce bylo nutné vybudovat stanici umožňující míchání detekovaných vzorků plynů s možností měřit veškeré parametry doprovázející detekci. V následujících podkapitolách budou popsány dílčí části sestavené aparatury, jejíž konečnou podobu lze vidět na obrázku 4.13.



**Obrázek 4.13:** Pracoviště pro charakterizaci senzorů plynů.

##### 4.3.6.1 Příprava plynných vzorků

Příprava plynné fáze pro charakterizaci detekčních schopností připravených senzorů plynů vyžaduje především řízení koncentrace jednotlivých plynných složek přiváděných k povrchu citlivé vrstvy. Další parametry, které mají významný vliv na proces detekce, jsou tlak, teplota a koncentrace vodních par v detekovaném vzorku. Na obrázku 4.14 je znázorněno schéma rozvodného systému umožňujícího řízení průtoků jednotlivých plynných složek ústících do komůrky s testovaným senzorem.



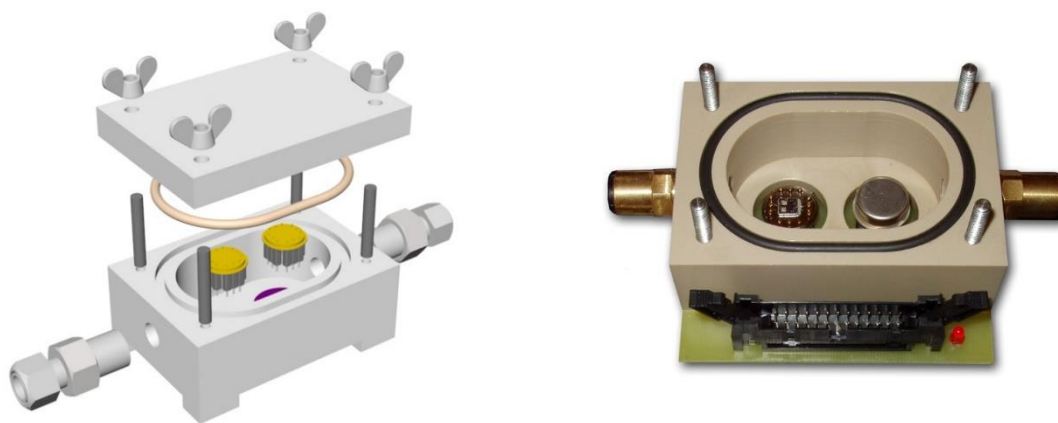
**Obrázek 4.14:** Schematické znázornění aparatury pro charakterizaci senzorů plynů.



Základem celého systému jsou bomby s kalibrovanými vzorky plynů dodávané firmou Linde Gas a.s. (CZ). Pro zajištění maximální stability a reprodukovatelnosti charakterizací byly k sestavení aparatury použity převážně komponenty z nerezové oceli AISI 316L se zvýšenou chemickou odolností. Rozvody plynů byly provedeny pomocí trubek z nerezové oceli s vnějším průměrem 6 mm a vnitřním průměrem 4 mm. Maximální těsnosti systému bez nutnosti svařování bylo dosaženo propojením pomocí fitinek a manuálních třicestných ventilů se systémem těsnění Let-Lok® od firmy HAM-LET Group, Inc. (US). Od stejné firmy byly pořízeny i filtry pevných částic do velikosti 40  $\mu\text{m}$ , které chrání před poškozením citlivou mechaniku regulátorů průtoku plynů. Dokonalou izolaci jednotlivých větví během charakterizace zajišťují přímo řízené solenoidové ventily typu D298 od firmy M&M International (IT). Ventil s označením V2 z obrázku 4.14 umožňuje intenzivní proplach obou plynových komor po přivedení maximálního průtoku nosného plynu. Samotný průtok a tím i poměr jednotlivých plynných směsí je nastavován pomocí digitálně řízených regulátorů průtoku s rozsahy do 0,5  $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$  MC-500SCCM-D a do 2  $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$  MC-2SLPM-D od firmy Alicat Scientific, Inc. (US). Tyto regulátory průtoku jsou v základu kalibrovány pro běžně používané plyny a disponují uváděnou přesností nastaveného průtoku  $\pm(0,8\%$  ze zobrazené hodnoty  $+0,2\%$  z celého rozsahu). Konstantní tlak celého systému pro libovolné průtoky plynů udržuje zpětný regulátor tlaku s rozsahem do 1250 mbar PC-30PSIA-D opět od firmy Alicat Scientific, Inc. (US). 4-cestný ventil E44UWT od firmy Valco Instruments Co. Inc. (US) dovoluje záměnu průtoku ve dvou větvích za 425 ms. Díky tomu je možné při charakterizaci rychlosti odezvy stabilizovat požadovanou koncentraci před přivedením do komory a rychle střídát čistý a dopovaný plyn. Dále je možné pro jednu větev zvyšovat vlhkost detekovaného plynu pomocí baňky umožňující probublávání kapaliny. Výstup z aparatury je vyveden do vakuového systému. V komoře číslo dvě je umístěn komerční senzor teploty a relativní vlhkosti proudícího plynu SHT 25 od firmy Sensirion AG (CH). Tento senzor umožňuje snímat teplotu prostředí v rozsahu  $-40 \div 125\text{ }^{\circ}\text{C}$  a relativní vlhkosti v rozsahu  $0 \div 100\%$  s přesností  $\pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $\pm 1,8\%$  RH.

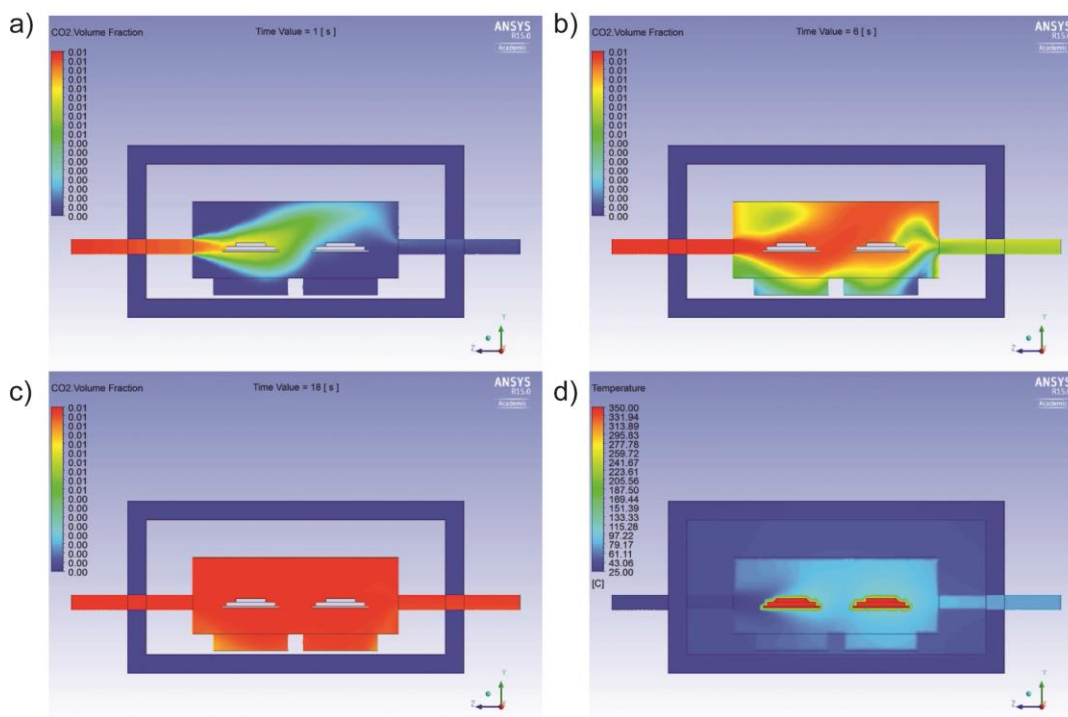
#### 4.3.6.2 Komory pro umístění charakterizovaných senzorů plynů

Běžně používané komory pro zkoumání senzorů plynů jsou vyrobeny ze skla nebo nerezové oceli. Komory jsou obvykle vyčerpány pomocí vakuové pumpy a naplněny vzorkem plynu na požadovaný tlak. Průtokové plynové komory použité při charakterizaci senzorů prezentovaných v této práci byly vyrobeny ze snadno opracovatelného materiálu Ketron® PEEK-1000 od firmy Tribon (CZ). Polotvary jsou vyráběny z čisté polyethereketonové pryskyřice. Pro své vlastnosti je materiál ideální pro použití všude tam, kde je vyžadována velká odolnost za extrémních teplotních, chemických, radiačních a elektrických podmínek. Udávaná maximální teplotní odolnost na vzduchu je  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  dlouhodobě a až  $310\text{ }^{\circ}\text{C}$  krátkodobě v řádu hodin. Proto Ketron® PEEK běžně nachází využití od průmyslových až po náročné aplikace v kosmickém, jaderném a chemickém průmyslu. Celkem byly navrženy a vyrobeny pro potřeby předkládané práce dvě komory z tohoto materiálu. Na obrázku 4.15 je zobrazena navržená komora o objemu 32 ml s možností vložení senzorů plynů osazených ve dvou pouzdrech TO-8 nebo kompatibilních. Během všech měření byla jedna pozice pouzdra TO-8 využita pro referenční měření na komerčním senzoru TGS 822 s aktivní vrstvou  $\text{SnO}_2$  od firmy FIGARO Engineering Inc., (JP).



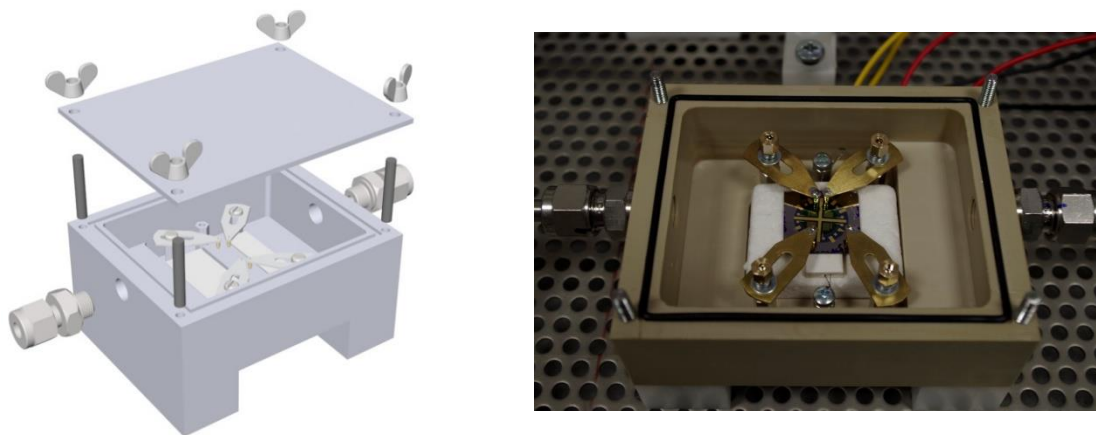
**Obrázek 4.15:** Komora o objemu 32 ml pro charakterizaci senzorů plynů v pouzdech TO-8 a kompatibilních.

Aby bylo možné uvažovat v rámci vyhodnocování odezvy senzoru také rychlost změny koncentrace v jeho okolí, byly součástí návrhu komory z obrázku 4.15 i simulace dynamiky proudění plynů sestavené v programu ANSYS R15 od firmy ANSYS, Inc., (US) s použitím modulu ANSYS CFX. Na obrázcích 4.16 a) až c) lze vidět změnu koncentrace plynu  $\text{CO}_2$  v čase. Okrajové podmínky simulace byly nastaveny dle běžně používaných podmínek, kdy je tlak plynu v komoře 1 atm a teplota okolí 25 °C. Ustálený průtok čistého vzduchu byl na začátku simulace vystřídán vzduchem s příměsí  $\text{CO}_2$  o koncentraci 1000 ppm. Celkový průtok plynů na vstupu byl  $400 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  a jeho teplota 25 °C. Pro senzor v komůrce byla nastavena teplota vyhřívání na 350 °C. Na obrázku 4.16d) lze vidět teplotní poměry v komůrce po ustálení průtoku. Tepelné vlastnosti materiálu komory byly nastaveny dle parametrů pro materiál Ketron® PEEK 1000 udávaných výrobcem.



**Obrázek 4.16:** Výsledky simulací dynamiky proudění v komoře pro charakterizaci senzorů plynů s objemem 32 ml provedené v programu ANSYS R15. a) až c) vývoj koncentrace plynů po přivedení  $\text{CO}_2$ , d) teplotní poměry v komoře po ustálení průtoku plynu.

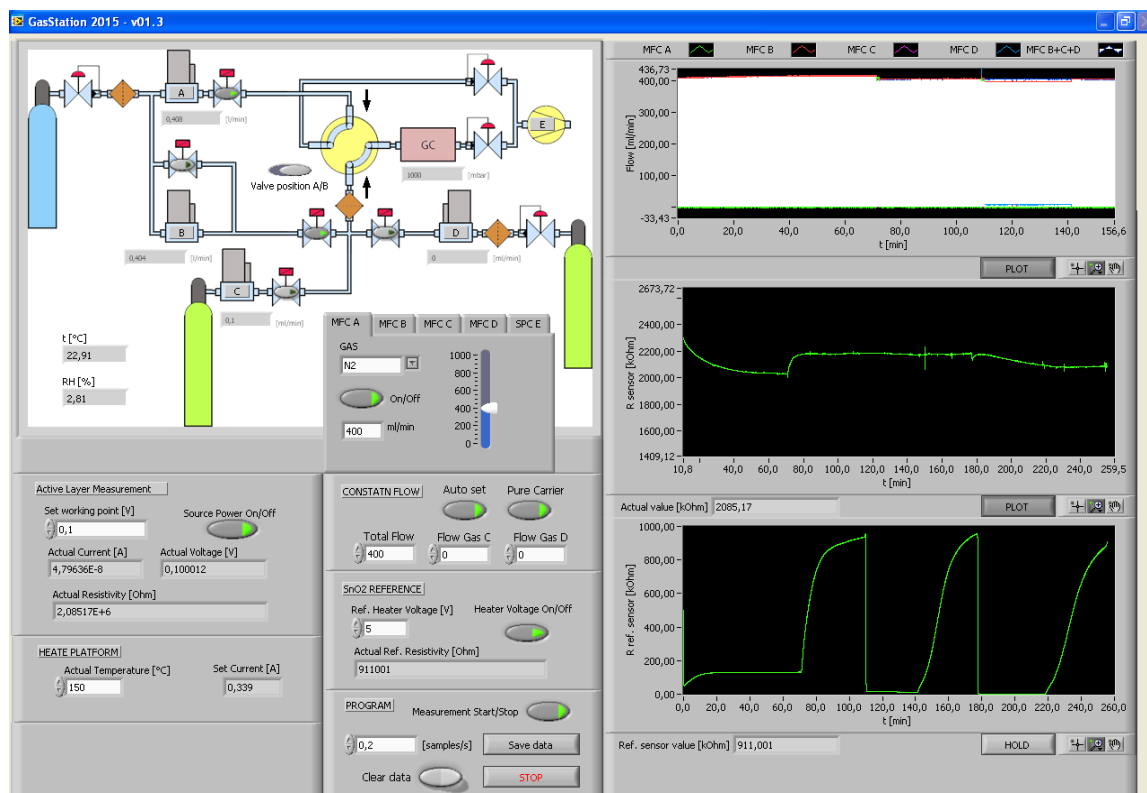
Z důvodu přípravy velkého množství vzorků byla pro vyšší efektivitu charakterizací navržena druhá komora o objemu 126 ml umožňující charakterizaci aktivních vrstev bez nutnosti pouzdrnění. Na obrázku 4.17 lze vidět její návrh a realizaci zahrnující 4 flexibilní kontakty a topný element pro ohřev vzorků na teplotu až 300 °C. Po tepelnou izolaci topného elementu od těla komůrky byl použit speciální materiál z vláken oxidu křemičitého ( $\text{SiO}_2$  aerogel) používaný pro tepelné štíty ruského raketoplánu Buran, který odolá teplotám do 1650 °C s udávanou tepelnou vodivostí od 0,06 do 0,12  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .



**Obrázek 4.17:** Komora o objemu 126 ml pro charakterizaci funkčních vzorků senzorů plynů bez nutnosti pouzdrnění.

#### 4.3.6.3 Sběr a zpracovávání měřených dat

Vodivost aktivní vrstvy v důsledku změny koncentrace detekovaného plynu byla měřena pomocí přesného zdroje s měřicí jednotkou SourceMeter KEITHLEY 2400 od firmy Keithley Instruments Inc., (US). Výstup zdroje lze nastavit v rozsazích pro konstantní napětí od  $\pm 200$  mV do  $\pm 200$  V a konstantní proud od  $\pm 1$   $\mu\text{A}$  do  $\pm 1$  A. Měřicí zdroj SourceMeter KEITHLEY 2400 díky říditelnému výstupu umožňuje nastavit během charakterizace detekčních schopností pracovní bod polovodičového materiálu tvořícího citlivou vrstvu senzoru. V případech velmi nízké vodivosti citlivé vrstvy zdroj umožňuje měřit rezistivitu čtyřvodičovou metodou v rozsahu od 0,2  $\Omega$  do 200 M $\Omega$ . KEITHLEY 2400 je připojen prostřednictvím sběrnice GPIB k pracovní stanici, kde je realizován sběr a ukládání získaných dat pomocí programu vytvořeného v prostředí LabView 2010. Programovací prostředí LabView umožňuje efektivní vytváření virtuálních měřicích přístrojů tzv. VI (Virtual Instrument) pomocí grafického programovacího jazyka G. V prostředí LabView probíhá zpracovávání jednotlivých funkcí v G kódu na základě toku dat. Veškeré výstupy jsou reprezentovány pomocí grafického rozhraní reprezentujícího virtuální ovládací panel používaného přístroje. Panel virtuálního přístroje vytvořeného pro charakterizaci senzorů plynů vytvořený v rámci předkládané práce lze vidět na obrázku 4.18. Součástí tohoto virtuálního přístroje je i část umožňující řízení průtokového systému popsaného v podkapitole 4.3.6.1, řízení topného elementu v komoře číslo dva a snímání dat ze senzorů tlaku, teploty a referenčního senzoru plynů.



**Obrázek 4.18:** Snímek obrazovky virtuálního panelu vytvořeného v prostředí LabView pro ovládání stanice pro charakterizaci senzorů plynů.



## 5 Výsledky a diskuze

V této kapitole je nejprve uveden návrh nového řešení mikrosenzorů plynů využívajících výhod samouspořádaných 3D nanostrukturovaných citlivých vrstev připravených metodou anodické oxidace. Na základě provedených počítačových simulací mikrofluidiky a difuze detekovaného plynu k povrchu citlivé vrstvy je zde prezentováno porovnání detekčních schopností v závislosti na uspořádání horní elektrody. Dále jsou zde popsány výsledky získané během realizace funkčních vzorků navrženého mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou z oxidů niobu ( $\text{Nb}_x\text{O}_x$ ) a související elektrické a detekční charakteristiky.

### 5.1 Návrh nového uspořádání mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou

I když v současnosti existuje mnoho aplikací, které si vystačí s relativně nízkými nároky na parametry použitých senzorů plynů, je cílem předkládané práce vývoj vylepšené součástky pro detekci plynů. Na základě informací získaných v rámci řešení této práce lze definovat několik níže uvedených požadavků na senzor plynů, které je nutné zohlednit během návrhu nového senzoru plynů. Jedná se především o:

1. vysokou selektivitu,
2. vysokou citlivost,
3. krátké časy odezvy a zotavení,
4. stabilitu při nasazení v širokém rozsahu pracovních prostředí,
5. odolnost vůči okolnímu prostředí a dlouhá životnost,
6. malé rozměry výsledné součástky v řádech milimetrů,
7. nízké výrobní náklady a šetrnost k životnímu prostředí.

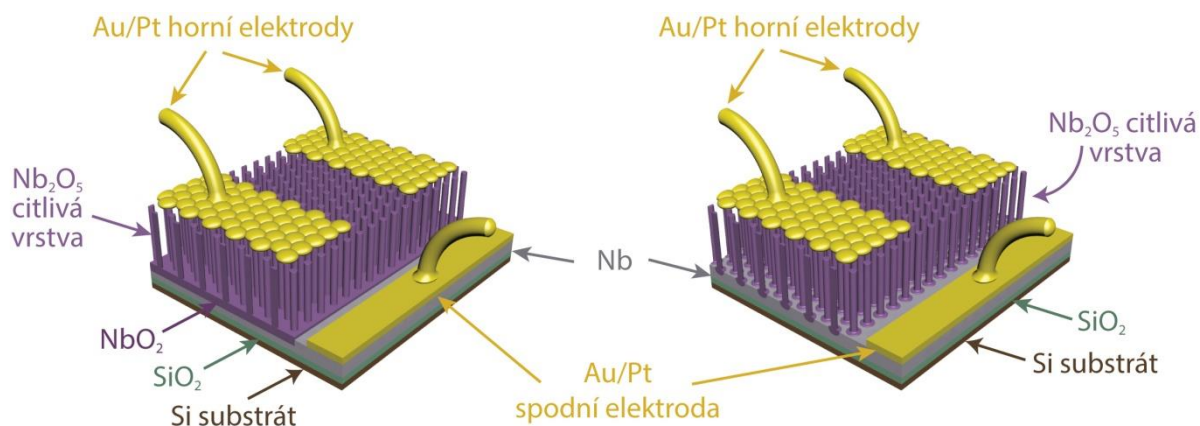
Jak bylo zmíněno v úvodní části této práce, u senzorů plynů využívajících polovodivé oxidy kovů jako citlivý materiál je v současnosti z výše uvedených požadavků největší výzvou dosažení alespoň částečné selektivity a dlouhodobé stability. Z provedené řešení a teoretického rozboru současného stavu problematiky vyplynulo, že pro zlepšení těchto parametrů je momentálně největší pozornost věnována využívání nanostrukturovaných materiálů, jejichž výhody byly uvedeny v kapitole 2.4.3. Pro dosažení vyšších detekčních schopností, zvýšení stability a nižších časů odezvy a regenerace byl na základě získaných vědomostí v rámci této práce vypracován návrh zcela nového, a doposud nepublikovaného, uspořádání mikrosenzoru plynů založeného na samouspořádané 3D nanostrukturované citlivé vrstvě.

V této práci je zkoumána především 3D nanostrukturovaná citlivá vrstva z oxidů niobu ( $\text{Nb}_x\text{O}_x$ ), která byla připravena metodou anodické oxidace dvojvrstvy kovů Al/Nb, a která výsledné součástce přináší dlouhodobou stabilitu díky uspořádané krystalografické struktuře a její odolnosti vůči teplotním změnám způsobených běžně v důsledku vysokých provozních teplot. Anodicky připravené 3D nanostrukturované citlivé vrstvy z  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  lze také dobře propojit s konvenčními mikroelektronickými strukturami a z hlediska výroby vyhovují požadavkům na nízké výrobní náklady a celkovou nenáročnost přípravy.

Na rozdíl od běžně používaných planárních uspořádání elektrod bylo pro zvýšení citlivosti mikrosenzoru plynů navrženo řešení dvou elektrod uspořádaných vertikálně nad substrátem umožňující využít nanosloupky po celé jejich délce obdobně jako je tomu u uspořádání

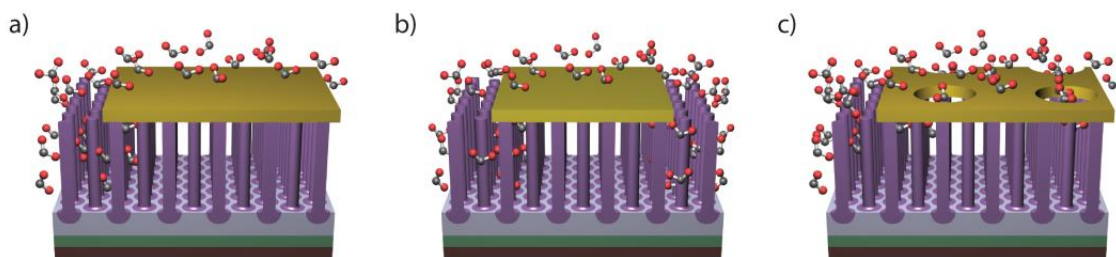
s jediným nanodrátkem. V porovnání s nejčastěji používanými porézními strukturami má relativně velká vzdálenost mezi jednotlivými sloupky umožnit rychlejší difuzi plynů k a od povrchu senzoru a tím zvýšit rychlost odezvy i rychlost regenerace. Všechny navržené výrobní technologie a materiály jsou zvoleny s ohledem na kompatibilitu se standardně používanými mikroelektronickými technologiemi a možnost rozšíření o mikroelektronické integrované obvody pro řízení snímání a další zpracování měřeného signálu. Dodatečné obvody mohou být zhotoveny například CMOS technologiemi.

Jako základní substrát pro novou součástku mikrosenzoru plynů byla navržena křemíková deska (wafer) s tenkou izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$ , která se běžně používá pro výrobu polovodičových součástek v mnoha oblastech elektroniky. Na tento substrát byla nanесena tenká dvojvrstva kovů Al/Nb, která byla následně přeměněna pomocí metody anodické oxidace kovů na 3D nanostrukturovanou vrstvu z  $\text{Nb}_x\text{O}_x$ . Byly uvažovány dva typy citlivé vrstvy připravené touto metodou a to pole nanosloupků  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  upevněných v tenké vrstvě  $\text{NbO}_2$  a pole nanosloupků  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  upevněných přímo ve spodní vrstvě Nb. U obou typů 3D nanostrukturovaných vrstev lze při anodické oxidaci ponechat část matičního Nb v nezměněném stavu a využít jej jako spodní vodivou elektrodu. Na obrázku 5.1 (vlevo) je vizualizace návrhu nového uspořádání mikrosenzoru plynů využívajícího 3D nanostrukturovaných vrstev s  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sloupky upevněnými nad spodní Nb elektrodou v tenké vrstvě  $\text{NbO}_2$ , kde se i tato  $\text{NbO}_2$  vrstva podílí na celkové vodivostní odezvě senzoru plynů. Na stejném obrázku (vpravo) je znázorněna i varianta s jednotlivými sloupky umístěnými přímo mezi horní Au nebo Pt elektrodou a spodní Nb elektrodou bez propojovací vrstvičky  $\text{NbO}_2$ .



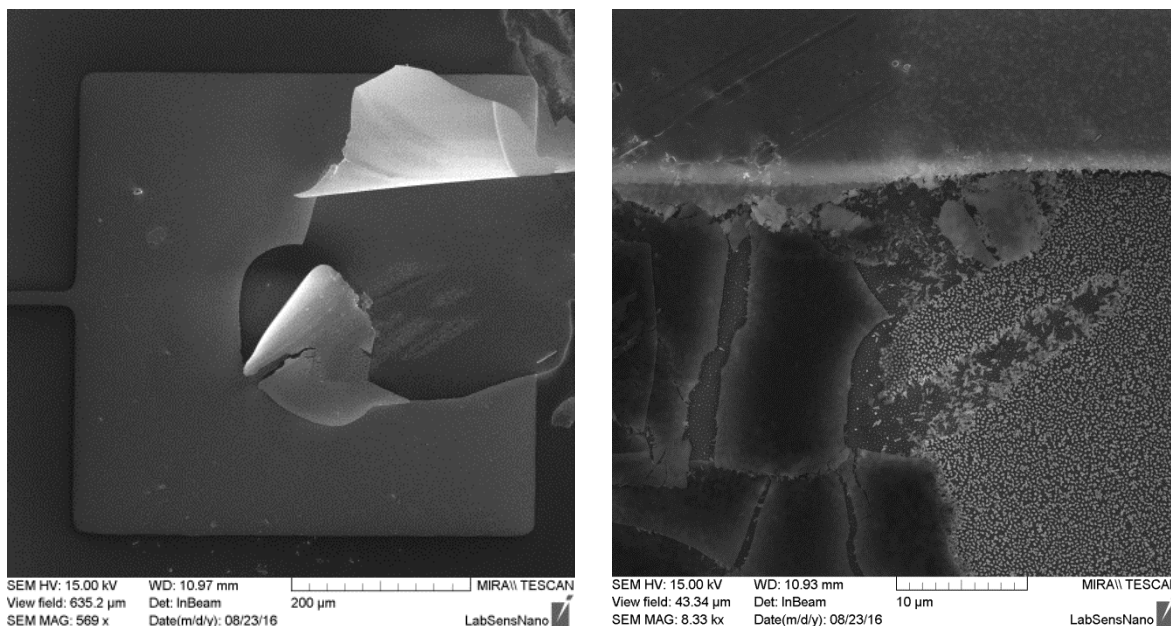
**Obrázek 5.1:** Vizualizace návrhu nového uspořádání mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou z  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanosloupků ukotvených v tenké vrstvě  $\text{NbO}_2$  (vlevo) a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanosloupků ukotvených přímo na spodní Nb elektrodě (vpravo).

U nového uspořádání byla dále uvažována optimalizace návrhu horní elektrody. Z hlediska optimální difuze detekovaného plynu k 3D nanostrukturované  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  citlivé vrstvě umístěné pod horní elektrodou bylo třeba zvážit tvar a uspořádání horní elektrody. Na obrázku 5.2 jsou zobrazeny tři navržené modifikace horní elektrody. Jejich vliv na tok plynu k aktivnímu povrchu je dále teoreticky zkoumán v následující kapitole.



**Obrázek 5.2:** Uvažované možné varianty horní elektrody: a) široká elektroda; b) úzká elektroda; c) perforovaná elektroda.

Protože 3D nanostrukturovaný materiál, který je součástí nového uspořádání mikrosenzorů plynů, není dostatečně mechanicky odolný pro následnou integraci a pouzdření s využitím standardních mikroelektrotechnologických postupů jako je drátové kontaktování (viz příklad poškození kontaktovací plošky na obrázku 5.3), je v rámci výsledků realizace funkčních vzorků nového uspořádání mikrosenzoru plynů zahrnut i návrh řešení problematiky kontaktování horní elektrody.



**Obrázek 5.3:** SEM snímky Pt kontaktovací plošky horní elektrody umístěné na poli nanosloupků z  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  poškozených při pokusu o kontaktování.

## 5.2 Modelování detekčních vlastností zvoleného uspořádání

Nové uspořádání mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou vrstvou a se dvěma elektrodami umístěnými vertikálně nad sebou přineslo i otázku týkající se schopnosti plynu pronikat k povrchu citlivé vrstvy překryté horní elektrodou. Proto bylo pro zefektivnění procesu návrhu na základě zjednodušených matematických modelů proudění provedeno porovnání difuze plynů pro různé návrhy horní elektrody. U modelů byl uvažován případ proudění molekul vzduchu za běžného tlaku detekované plynné směsi 101,325 kPa a pracovní teploty senzoru plynů 500 K, které odpovídají reálným podmínkám detekce. Charakteristický rozměr soustavy vymezený vzdáleností mezi jednotlivými sloupky uvažované 3D nanostrukturované

vrstvy byl stanoven na hodnotu  $L = 150$  nm. Dosazením do vztahu pro stanovení Knudsenova čísla (4.1) byla vypočtena hodnota  $Kn \approx 0,65$ , což značí, že se pohybujeme v oblasti přechodného až molekulárního proudění. Pro zodpovězení otázky zasahující do oblasti mikrofluidiky byla nastudována příslušná teorie a použito moderní programové vybavení v podobě programu COMSOL Multiphysics od firmy COMSOL, Inc., (US) umožňující provést přímé Monte Carlo simulace (DSMC) molekulárního proudění s využitím metody konečných prvků (FEM).

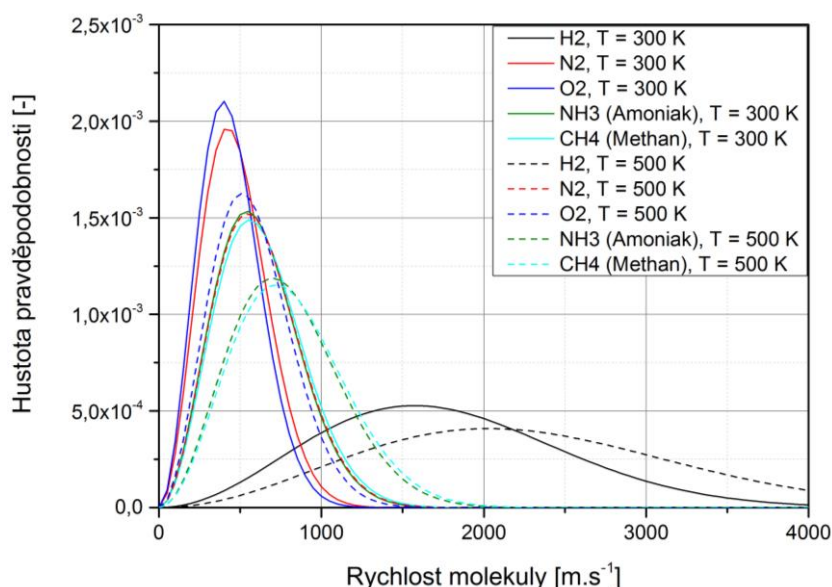
### 5.2.1 Okrajové podmínky použitých modelů

V porovnání s komplexními simulacemi molekulární dynamiky (MD), která patří z hlediska nároků na výpočetní výkon k nejnáročnějším metodám, byla v rámci zde použité metody přímé simulace Monte Carlo (DSMC) řešící náhodné pohyby částic v rámci sestavené sítě provedena celá řada zjednodušení. Pro všechny provedené simulace byl uvažován vždy případ ideálního plynu. Jednotlivé molekuly plynu byly reprezentovány jako pevné tuhé koule s dokonale elastickými srážkami. Byla zahrnuta pouze kinetická energie jednotlivých molekul, zatímco vnitřní energie mezimolekulárních interakcí a vibrační energie molekul byly zanedbány. Bylo uvažováno, že molekuly se pohybují přímočaře a nepůsobí na sebe žádnými odpuzivými ani přitažlivými silami. Plyn je natolik řídký, že se molekuly srazí jen občas a proto jsou srážky více než dvou částic vzácné a tudíž zanedbatelné. V tabulce 5.1 jsou uvedeny základní parametry molekul plynů použité u zde prezentovaných simulací [58].

**Tabulka 5.1:** Parametry molekul plynů použitých pro mikrofluidní simulace [58].

Parametr	Vzduch	Methan (CH <sub>4</sub> )
molární hmotnost [g·mol <sup>-1</sup> ]	28,96	16,04
průměr molekuly [Å]	4,0	3,8
střední volná dráha při tlaku 1 atm a teplotě 300 K [nm]	67	75
střední volná dráha při tlaku 1 atm a teplotě 500 K [nm]	97	107

Náhodná rychlost jednotlivých molekul plynů byla stanovena na základě Maxwell-Boltzmanovy funkce rozložení pravděpodobnosti rychlostí molekul methanu (viz rovnice 4.5). Na obrázku 5.4 jsou uvedeny vypočtené průběhy Maxwell-Boltzmanova rozložení rychlostí molekul pro při charakterizacích používané plyny při teplotách 300 a 500 K.

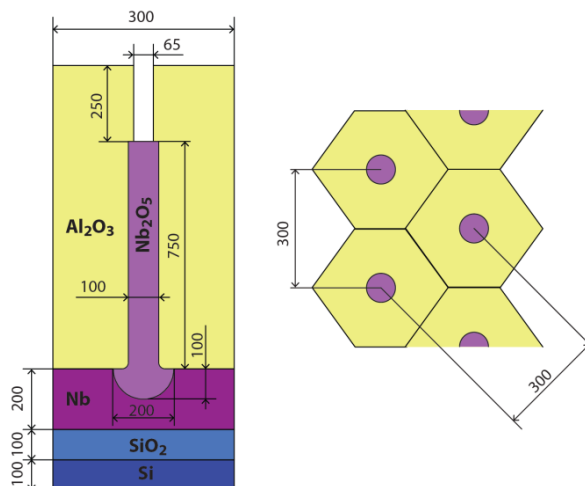


**Obrázek 5.4:** Maxwell-Boltzmanovo rozložení rychlostí molekul vybraných plynů při teplotách 300 a 500 K.

Další zjednodušení bylo provedeno pro modelování povrchových procesů, jako je adsorpce a desorpce, kdy byly zanedbány vlivy, jako jsou přítomnost katalytických center, vliv orientace krystalické mřížky, přítomnost adsorbované vzdušné vlhkosti a dalších parametrů, které v reálném prostředí ovlivňují intenzitu adsorpce a desorpce molekul. U modelu adsorpce byla uvažována pouze dostatečná kinetická energie molekuly plynu přesahující aktivační energii  $\Delta E_A$  potřebnou ke vzniku chemické vazby. Parametry jako hustota volných povrchových stavů pro adsorpci jsou běžně stanovovány pomocí experimentálních metod a jejich přesné určení pro použité materiály přesahuje rozsah předkládané práce. Pro zjednodušení vytvořených modelů byla uvažována pouze pravděpodobnost adsorpce vycházející z toku částic k povrchu citlivé vrstvy a hustoty dostupných povrchových stavů, pro kterou byla zvolena hodnota 0,0015 % [58]. V případě simulace desorpce byla jako průměrný čas setrvání molekuly plynu na povrchu o teplotě 500 K zvolena hodnota  $4 \cdot 10^{-5} \text{ s}$  [57]. Uvedené hodnoty sice neodpovídají přesným parametrům interakcí mezi použitým materiálem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a konkrétním plynem, ale odpovídají přibližně udávaným reálným hodnotám pro adsorpci a desorpci plynů na povrchu materiálu  $\text{SnO}_2$ . Pro simulaci reálných podmínek detekce byly další okrajové podmínky jako teplota povrchu nanostruktury a elektrody nastaveny na 500 K, teplota okolního prostředí na 300 K a tlak okolního prostředí na 101,325 kPa. U provedených simulací bylo vycházeno z předpokladu, že všechny simulace mikrofluidního proudění jsou provedeny pro stejné okrajové podmínky a jediná změna je v podobě změny struktury horní elektrody, a tudíž lze porovnat její vliv na celkovou schopnost interakce citlivého povrchu senzoru plynů s detekovaným plynem.

Na obrázku 5.5 jsou uvedeny charakteristické geometrické rozměry 3D nanostrukturované vrstvy odečtené ze SEM snímků připravených vrstev  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (viz obr.5.25 vpravo), které byly následně zahrnuty při vytváření jednotlivých simulačních modelů.

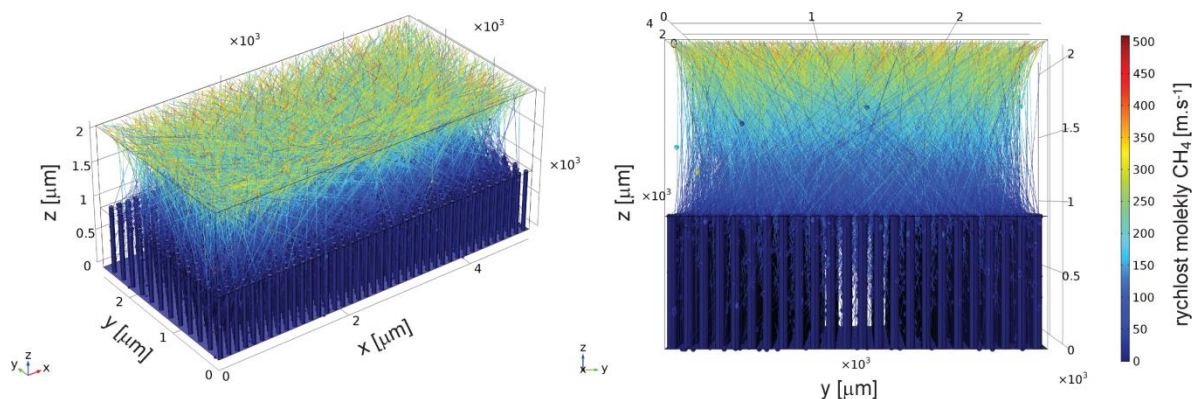




**Obrázek 5.5:** Charakteristické rozměry 3D nanostrukturovaných vrstev pole nanosloupků  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  použité pro sestavení modelů mikrofluidních simulací (v nanometrech).

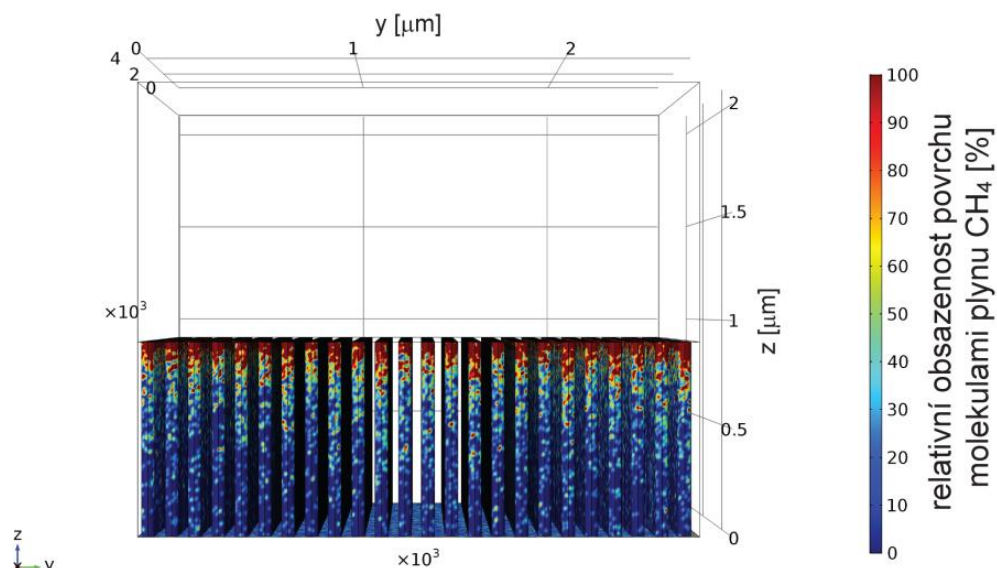
### 5.2.2 Výsledky DSMC pro molekulární proudění

Na obrázku 5.6 je ukázka vizualizace výsledků počáteční fáze DSMC pro 10 000 náhodně se pohybujících molekul plynu  $\text{CH}_4$  v blízkém okolí povrchu 3D nanostrukturované citlivé vrstvy senzoru plynů vytvořené v modulu prostředí COMSOL Multiphysics pro sledování částic (Particle Tracing Module). Během této simulace je v čase zaznamenávána poloha i hybnost každé částice, čemuž odpovídají i vysoké nároky na použitý výpočetní výkon a čas simulace.

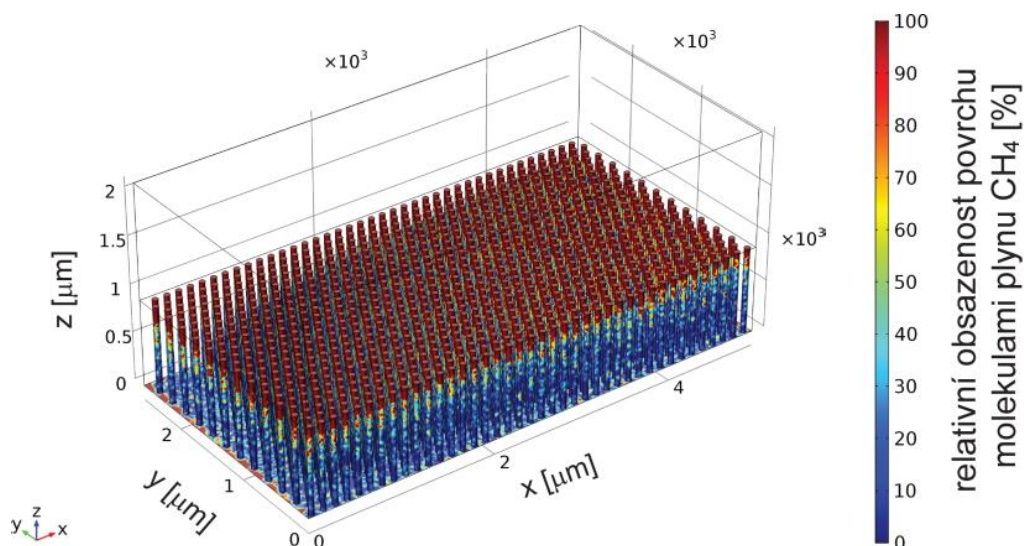


**Obrázek 5.6:** Ukázka počáteční fáze DSMC pro 10 000 molekul plynu  $\text{CH}_4$  s rychlostí splňující podmínku Maxwell-Boltzmanova rozložení a pohybujících se u povrchu 3D nanostruktury bez horní elektrody při teplotě 300 K.

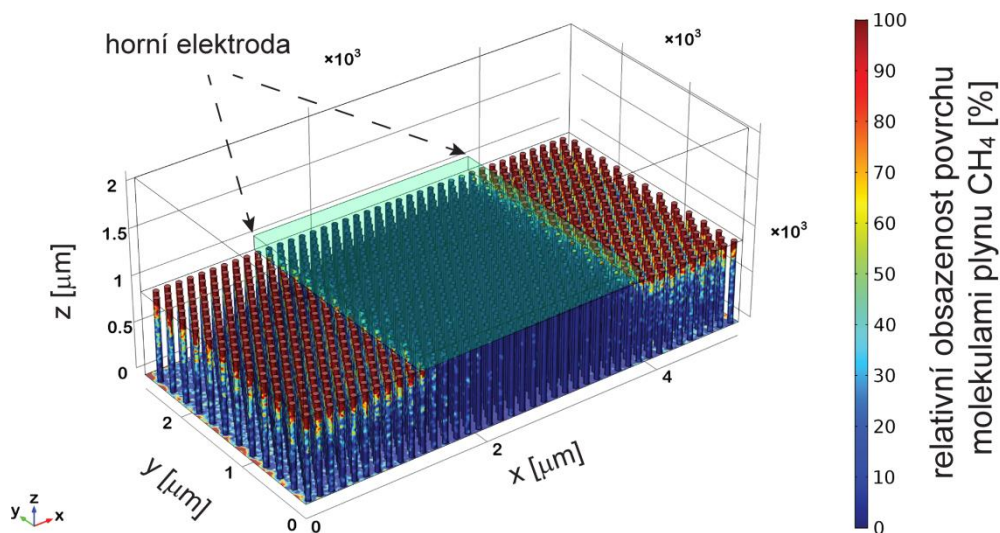
Časové simulace molekulárního proudění deseti milionů molekul  $\text{CH}_4$  vytvořené v modulu pro sledování částic byly použity pro stanovení relativní intenzity adsorpce molekul plynu na povrchu citlivé vrstvy v závislosti na použité struktuře. Výsledky simulací intenzity adsorpce pro vybraná uspořádání lze vidět na obrázcích 5.7 až 5.10.



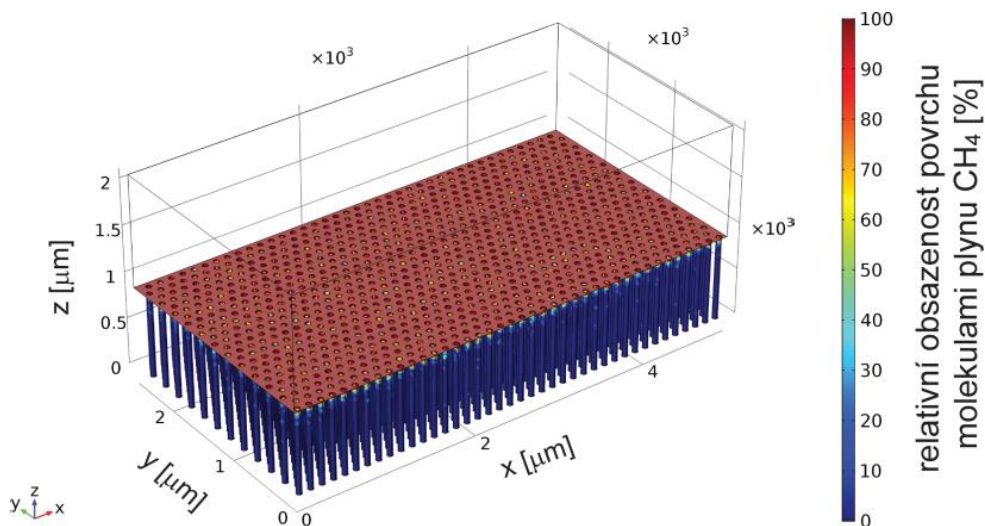
**Obrázek 5.7:** Vizualizace relativní obsazenosti povrchu 3D nanostrukturované vrstvy bez horní elektrody molekulami plynu  $\text{CH}_4$  v ustáleném stavu získané na základě výsledků DSMC provedené v programu COMSOL Multiphysics při teplotě 500 K (detailní pohled ve směru osy x).



**Obrázek 5.8:** Vizualizace relativní obsazenosti povrchu 3D nanostrukturované vrstvy bez horní elektrody molekulami plynu  $\text{CH}_4$  v ustáleném stavu získané na základě výsledků DSMC provedené v programu COMSOL Multiphysics při teplotě 500 K.



**Obrázek 5.9:** Vizualizace relativní obsazenosti povrchu 3D nanostrukturované vrstvy překryté horní elektrodou molekulami plynu  $\text{CH}_4$  v ustáleném stavu získané na základě výsledků DSMC provedené v programu COMSOL Multiphysics při teplotě 500 K.



**Obrázek 5.10:** Vizualizace relativní obsazenosti povrchu nanoporézní vrstvy s póry o průměru 60 nm bez horní elektrody molekulami plynu  $\text{CH}_4$  v ustáleném stavu získané na základě výsledků DSMC provedené v programu COMSOL Multiphysics při teplotě 500 K.

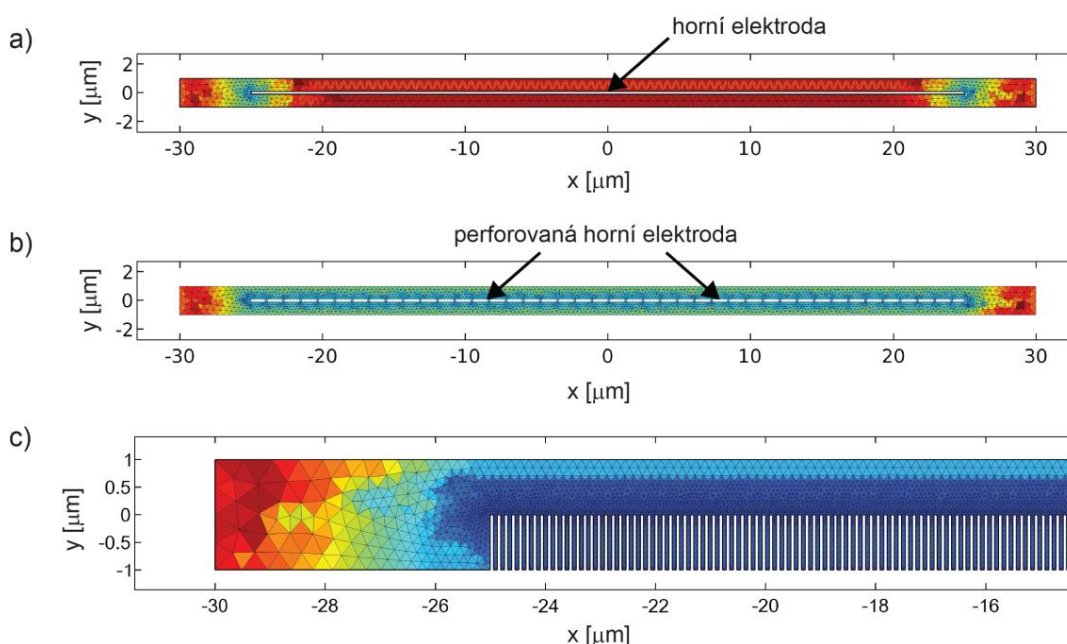
Na výsledcích molekulárního proudění a související intenzity interakce molekul s povrchem citlivé vrstvy v případě 3D nanostrukturované vrstvy bez horní elektrody na obrázku 5.8 a s horní elektrodou na obrázku 5.9 je patrný vliv horní elektrody na změnu vodivosti jednotlivých nanosloupků. Uplatňuje se zde efekt stínění molekulám plynu způsobený horní elektrodou, kdy jsou významně ovlivněny pouze sloupky na okraji elektrody. V případě 3D nanostrukturované vrstvy bez horní elektrody dochází také k nehomogenní adsorpci ve vertikální rovině, která by mohla být nižší, pokud bychom u modelu uvažovali i povrchovou difuzi adsorbovaných molekul. Lze předpokládat, že toto bude mít významný vliv především při velmi nízkých koncentracích, kdy molekuly detekovaného plynu budou přednostně zachyceny na snadněji dostupných vrcholech nanosloupků umístěných mimo elektrody, a tudíž bude docházet ke snížení detekčních limitů takového uspořádání. Naproti tomu na výsledcích simulace nanoporézní vrstvy představující idealizovaný model



zrnitého materiálu z obrázku 5.10 můžeme vidět klesající intenzitu adsorbovaných molekul s hloubkou pórů, ale zato intenzivní ovlivnění kompaktního povrchu nanoporézní citlivé vrstvy.

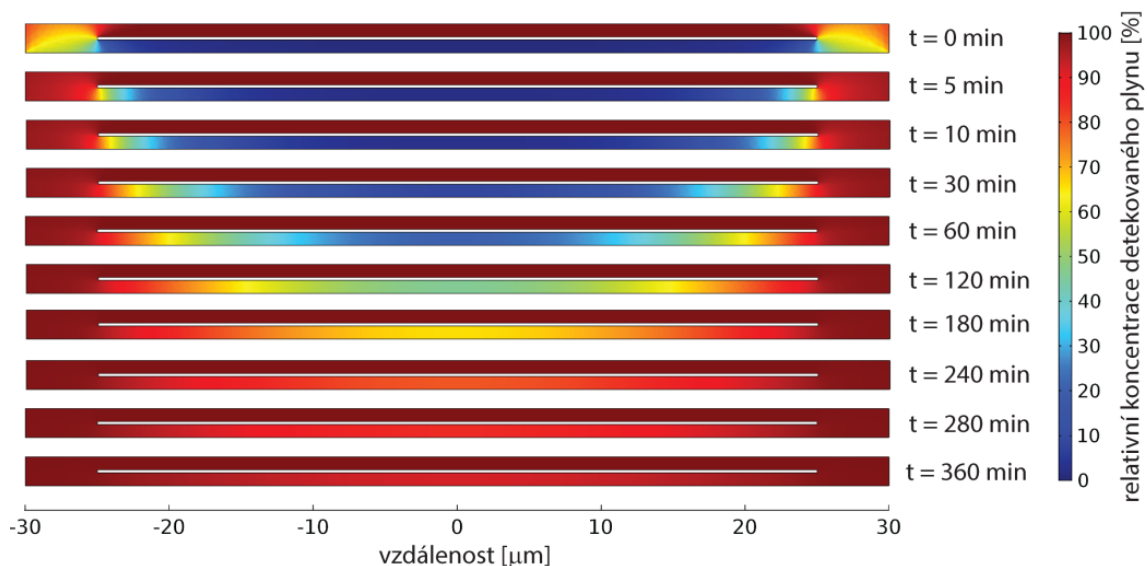
### 5.2.3 Studie rychlosti difuze plynů k aktivnímu povrchu pro tři vybraná uspořádání

Pro porovnání rychlosti difuze detekovaného plynu ve vzduchu k povrchu citlivé vrstvy pro různá uspořádání a za účelem úspory času řešení matematických modelů byly sítě představující systém rozdělení výpočtové oblasti zjednodušeny na dílčí na sebe navazující 2D buňky. Na obrázku 5.11 jsou uvedeny použité síťové modely vybraných uspořádání v barevném provedení respektujícím velikosti jednotlivých 2D buněk. Řešení modelů difuze detekovaného plynu bylo provedeno pro směs vzduchu a methanu ( $\text{CH}_4$ ) o koncentraci 1000 ppm pomocí modulu z prostředí COMSOL Multiphysics pro řešení molekulárního proudění zředěného plynu (Molecular Flow Module).

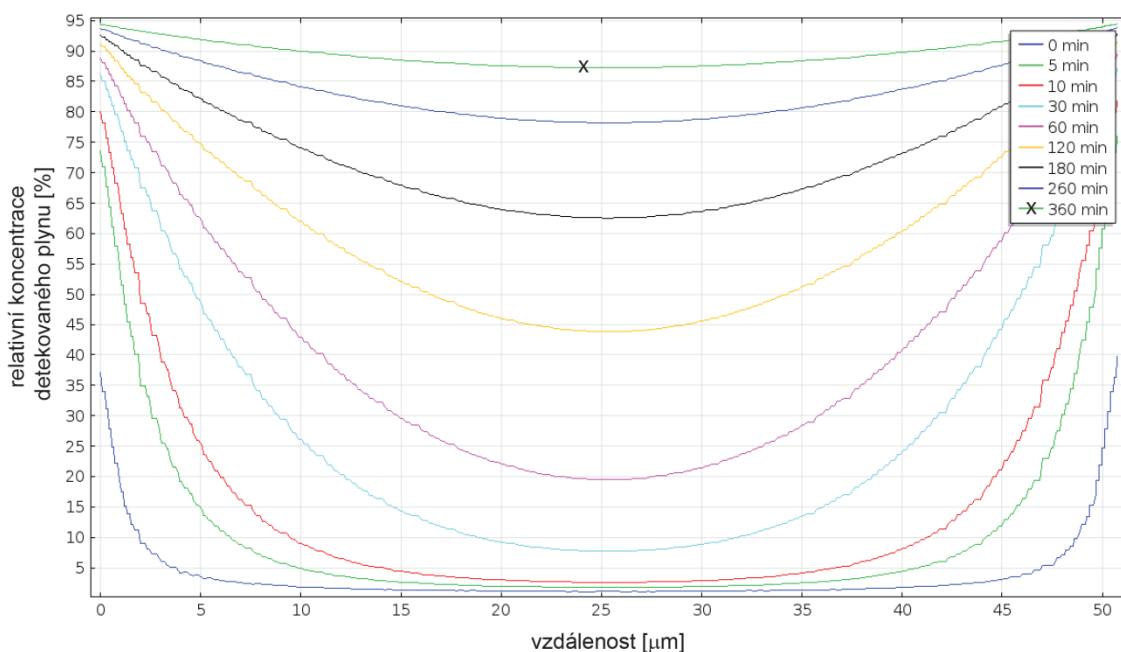


**Obrázek 5.11:** Síťové modely pro jednotlivá uspořádání senzorů plynů a) 3D nanostrukturovaná vrstva s plnou horní elektrodou (1387 domén), b) 3D nanostrukturovaná vrstva s perforovanou horní elektrodou (4921 domén) a c) nanoporézní struktura bez horní elektrody s póry o průměru 60 nm (33015 domén), kde barva odpovídá velikosti uvažovaných domén.

Na obrázcích 5.12 a 5.13 jsou zobrazeny výsledky simulace časového průběhu difuze po přivedení koncentrace detekovaného plynu k povrchu 3D nanostrukturované vrstvy s plnou horní elektrodou o šířce 50  $\mu\text{m}$ .

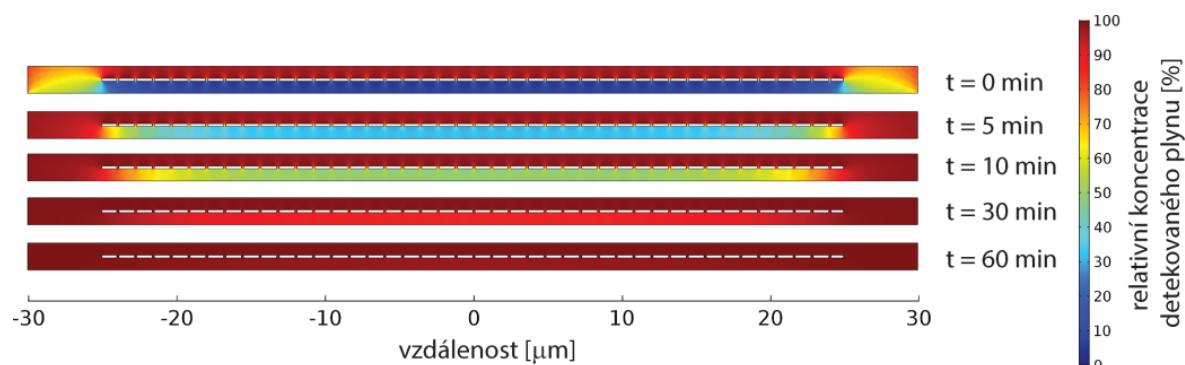


**Obrázek 5.12:** 2D vizualizace průběhu difuze plynu  $\text{CH}_4$  pod plnou elektrodou o šířce  $50\ \mu\text{m}$  v čase po přivedení požadované koncentrace získaná na základě výsledků simulace v programu COMSOL Multiphysics za podmínek pracovní teploty senzoru  $500\ \text{K}$ , teplotě okolní atmosféry  $300\ \text{K}$  a tlaku okolní atmosféry  $101,325\ \text{kPa}$ .

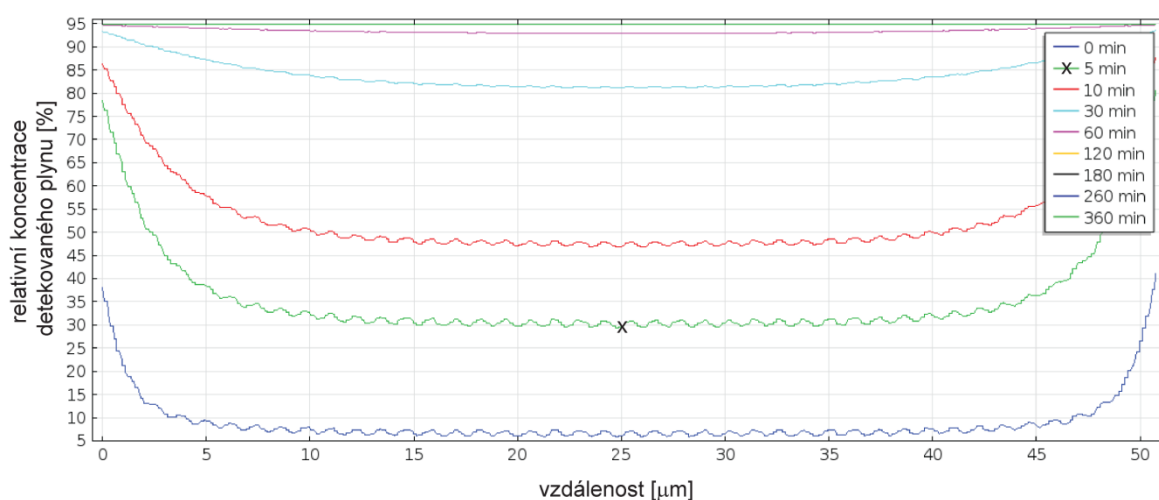


**Obrázek 5.13:** Koncentrační profil plynu  $\text{CH}_4$  pod plnou elektrodou o šířce  $50\ \mu\text{m}$  v závislosti na čase získaný na základě výsledků simulace provedené v programu COMSOL Multiphysics za podmínek pracovní teploty senzoru  $500\ \text{K}$ , teplotě okolní atmosféry  $300\ \text{K}$  a tlaku okolní atmosféry  $101,325\ \text{kPa}$ .

Na obrázcích 5.14 a 5.15 jsou zobrazeny výsledky simulace časového průběhu difuze po přivedení koncentrace detekovaného plynu k povrchu 3D nanostrukturované vrstvy s perforovanou horní elektrodou o šířce  $50\ \mu\text{m}$  a otvory o průměru  $150\ \text{nm}$ .

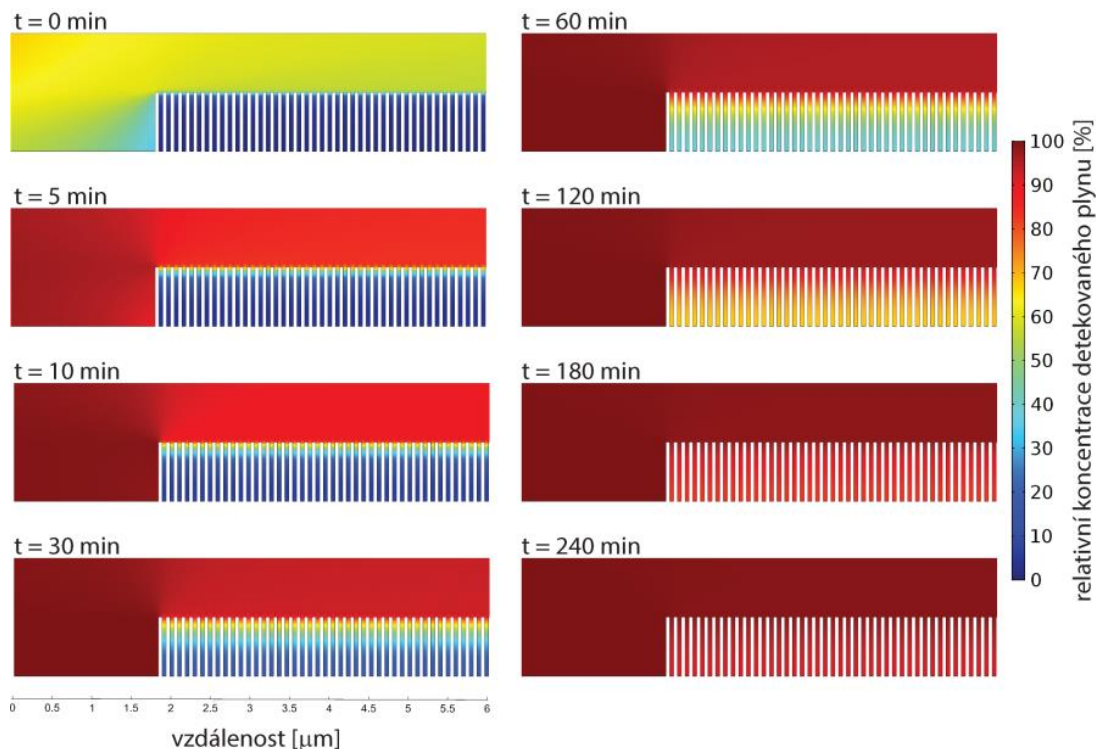


**Obrázek 5.14:** 2D vizualizace časového průběhu difuze plynu  $\text{CH}_4$  pod perforovanou elektrodou o šířce  $50 \mu\text{m}$  a otvory o průměru  $150 \text{ nm}$  získaná na základě výsledků simulace provedené v programu COMSOL Multiphysics za podmínek pracovní teploty senzoru  $500 \text{ K}$ , teplotě okolní atmosféry  $300 \text{ K}$  a tlaku okolní atmosféry  $101,325 \text{ kPa}$ .

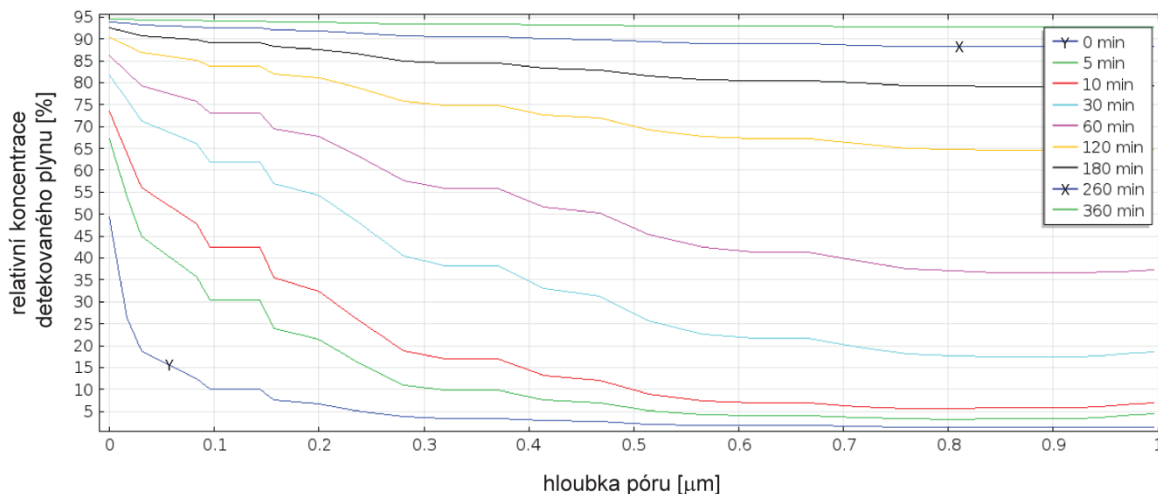


**Obrázek 5.15:** Koncentrační profil plynu  $\text{CH}_4$  pod perforovanou elektrodou o šířce  $50 \mu\text{m}$  a otvory o průměru  $150 \text{ nm}$  v závislosti na čase získaný na základě výsledků simulace provedené v programu COMSOL Multiphysics za podmínek pracovní teploty senzoru  $500 \text{ K}$ , teplotě okolní atmosféry  $300 \text{ K}$  a tlaku okolní atmosféry  $101,325 \text{ kPa}$ .

Na obrázcích 5.16 a 5.17 jsou zobrazeny výsledky simulace časového průběhu difuze po přivedení koncentrace detekovaného plynu k povrchu nanoporézní vrstvy reprezentované sítí idealizovaných pórů o průměru  $60 \text{ nm}$  a hloubce  $1 \mu\text{m}$ . Použití idealizovaných pórů představuje běžnou metodu zjednodušení modelů difúzních procesů u porézních materiálů.



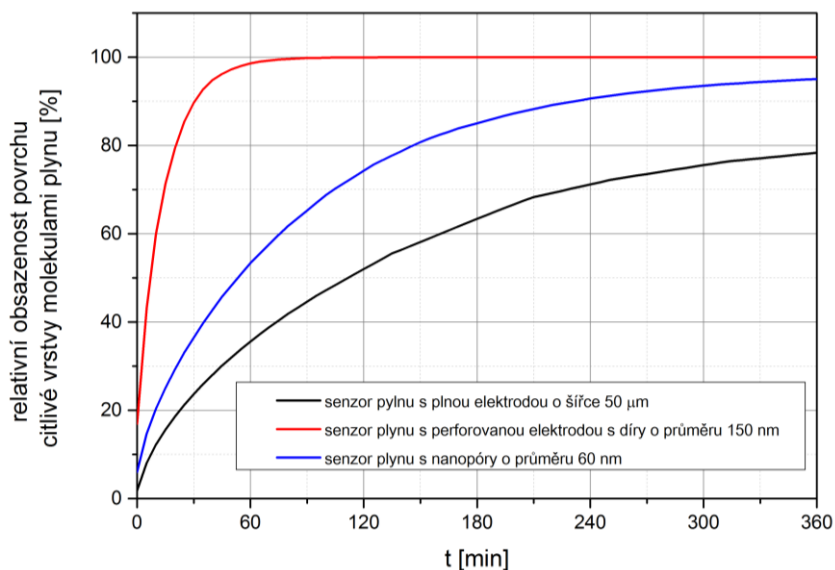
**Obrázek 5.16:** 2D vizualizace časového průběhu difuze plynu  $\text{CH}_4$  do nanoporézní vrstvy reprezentované idelizovanými póry o průměru 60 nm získaná na základě výsledků simulace provedené v programu COMSOL Multiphysics za podmínek pracovní teploty senzoru 500 K, teplotě okolní atmosféry 300 K a tlaku okolní atmosféry 101,325 kPa.



**Obrázek 5.17:** Časový vývoj koncentračního profilu plynu  $\text{CH}_4$  v závislosti na hloubce póru nanoporézní vrstvy reprezentované idelizovanými póry o průměru 60 nm získaný na základě výsledků simulace provedené v programu COMSOL Multiphysics za podmínek pracovní teploty senzoru 500 K, teplotě okolní atmosféry 300 K a tlaku okolní atmosféry 101,325 kPa.

Na obrázku 5.18 je pro vybraná uspořádání senzoru plynů na základě výše provedených simulací a získaných koncentračních profilů uvedeno přehledné porovnání vývoje celkové obsazenosti povrchu citlivé vrstvy molekulami  $\text{CH}_4$  v čase po přivedení detekovaného plynu. Ze získaných průběhů je patrné, že výrazně vyšší rychlosti pokrytí citlivé vrstvy dosahuje senzor plynů s 3D nanostrukturovanou vrstvou a perforovanou horní elektrodou. Naproti tomu senzor s plnou elektrodou o šířce 50  $\mu\text{m}$  dosahuje horších časů než uvažovaný nanoporézní

materiál. V kontextu výsledků simulací uvedených v této kapitole lze tedy očekávat, že nejlepší doba odezvy i regenerace bude u mikrosenzorů plynů založených na 3D nanostrukturované vrstvě s dostatečně perforovanou horní elektrodou nebo velmi úzkou horní elektrodou [140,141]. U plné elektrody bude doba odezvy i regenerace silně ovlivněna šířkou horní elektrody a lze očekávat zejména delší dobu regenerace vzhledem k delším časům výměny plynů pod celou plochou široké elektrody. Z výsledků simulací také vyplývá, že lze předpokládat rychlou dobu odezvy u nanoporézních materiálů vzhledem k intenzivní adsorpci detekovaného plynu na povrchu vrstvy, ale doba regenerace bude silně závislá na průměru a hloubce odpovídajících idealizovaných pórů.



**Obrázek 5.18:** Relativní obsazenost povrchu citlivé vrstvy molekulami  $\text{CH}_4$  v čase po přivedení detekovaného plynu pro vybraná uspořádání senzoru plynů.

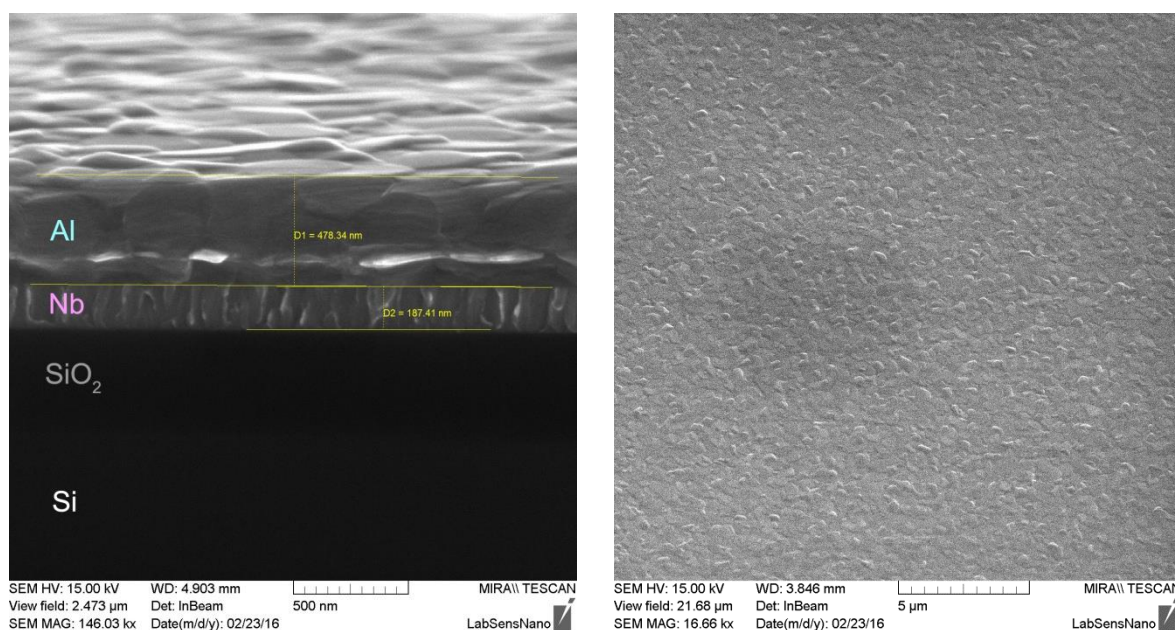
### 5.3 Příprava funkčních vzorků mikrosenzorů plynů s 3D nanovrstvou

V této podkapitole budou popsány výsledky a poznatky získané během přípravy funkčních vzorků nového řešení mikrosenzorů plynů založených na samouspořádaných 3D nanostrukturovaných vrstvách oxidů kovů. Nejprve budou uvedeny výsledky přípravy 3D nanostrukturované citlivé vrstvy oxidů niobu v obou uvažovaných variantách, a to vrstva složená z  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2$  a varianta pouze s  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  bez  $\text{NbO}_2$  tenké vrstvy (viz obrázek 5.1). Následně budou popsány výsledky pro dvě varianty mikrosenzorů plynů s horní elektrodou připravenou technikou vakuového naprašování a jedné varianty s perforovanou horní elektrodou připravenou technikou elektrochemické depozice Au. Zbývá část této kapitoly je zaměřena na výsledky týkající se funkčních vzorků mikrosenzorů plynů s horní izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$  a naprašovanou elektrodou včetně dělení jednotlivých vzorků pomocí laseru, selektivního leptání AAO masky pro zpřístupnění 3D nanostrukturované citlivé vrstvy molekulám detekovanému plynu, problematiky kontaktování elektrod a finálního pouzření do pouzdra TO-8.



### 5.3.1 Příprava 3D nanostrukturované citlivé vrstvy technikou anodické oxidace kovů

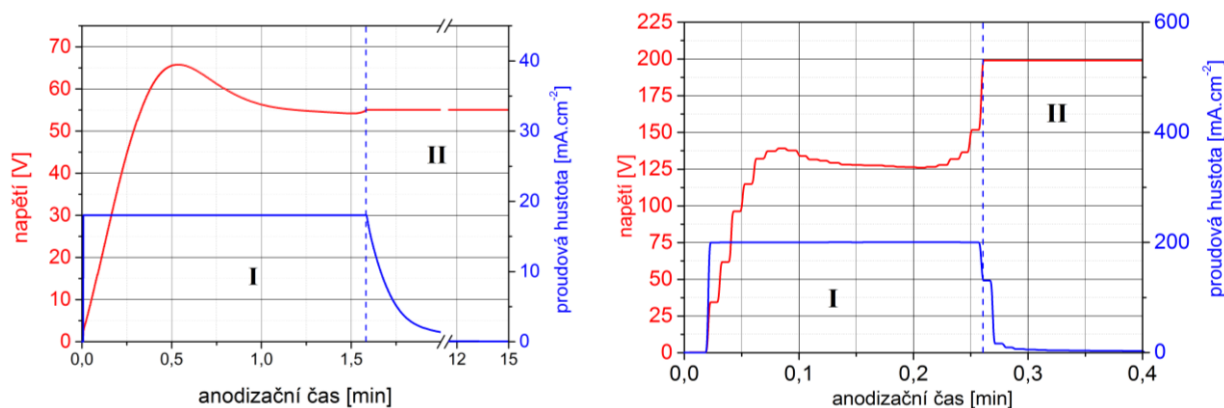
V kapitole 4.2.1 bylo popsáno použité vybavení a postup přípravy samouspořádaných 3D nanostrukturovaných vrstev oxidů niobu ( $\text{Nb}_x\text{O}_x$ ) technikou anodické oxidace a následné reanodizace dvojvrstvy Al/Nb včetně schematického znázornění procesu formování nanosloupků s odkazy na související literaturu [141-145]. SEM snímek morfologie připravených tenkých vrstev Nb a Al naprášených na křemíkovém substrátu s izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$  o tloušťce 500 nm použitých pro další experimenty lze vidět na obrázku 5.19. Kvalita krystalické struktury a homogenita dvojvrstvy Al/Nb hrají při anodizaci zásadní roli a přímo souvisí s výslednými vlastnostmi 3D nanostrukturovaných vrstev a případným vznikem nežádoucích defektů.



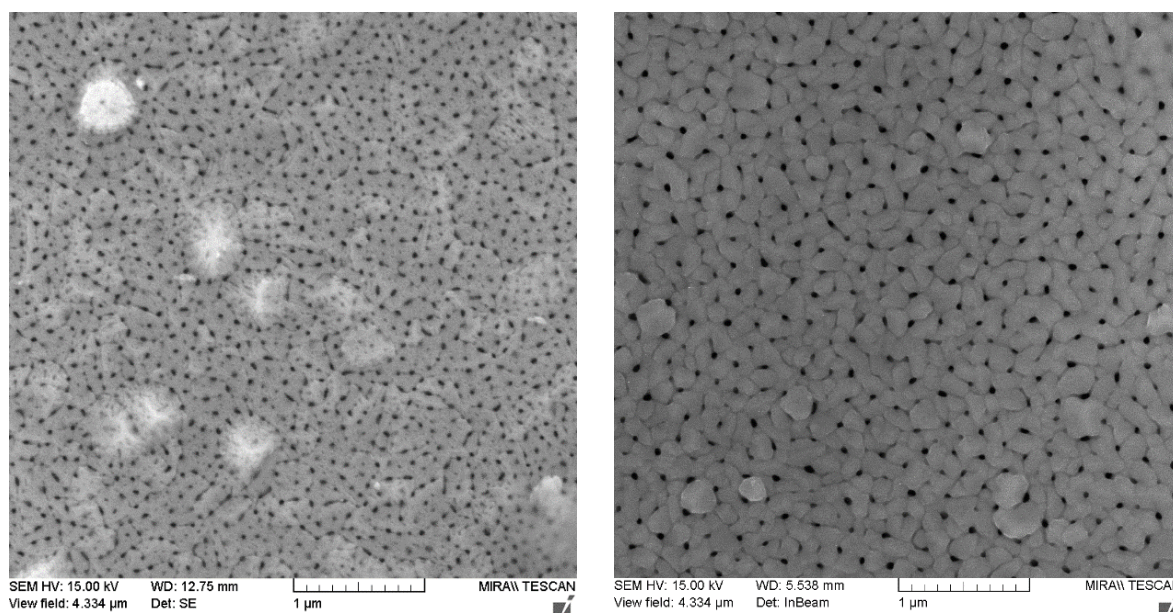
**Obrázek 5.19:** SEM snímek profilu křemíkového substrátu s naprášenou dvojvrstvou Al/Nb (vlevo) a povrch dvojvrstvy Al/Nb před anodizací (vpravo).

Po naprášení dvojvrstvy Al(600 nm)/Nb(200 nm) byl křemíkový substrát rozlámán na menší vzorky o rozměrech 2 cm  $\times$  2 cm, na kterých byly v rámci práce za použití teflonové anodizační cely připraveny 3D nanostrukturované vrstvy  $\text{Nb}_x\text{O}_x$ . Na obrázku 5.20 jsou uvedeny průběhy napětí a proudů získané během prvního kroku anodizace představujícího formování nanoporézní masky  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (AAO) v elektrolytu 0,2 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Křivky představují typický průběh anodizace Al vrstvy, kdy (oblast I) odpovídá galvanostatickému režimu u něhož dochází udržováním konstantní proudové hustoty k polarizaci povrchu doprovázené prvotními nukleacemi a samouspořádáváním Al do podoby nanoporézní AAO a následně po ustálení potenciálu k prohlubování vznikajících pórů směrem dovnitř vrstvy. Póry tak postupně prostoupí celou tloušťkou Al vrstvy a v okamžiku, kdy dosáhnou povrchu Nb, je toto indikováno nejen změnou barvy anodizované vrstvy, ale i okamžitým růstem potenciálu. Jakmile potenciál začne růst je napájecí zdroj přepnut do potenciostatického módu a následně je struktura po dobu několika minut stabilizována za postupného poklesu iontového proudu tekoucího skrze vrstvu k nule (oblast II). Vlevo na obrázku 5.20 je uveden SEM snímek povrchu AAO připraveného za konstantní proudové hustoty 17,5 mA $\cdot\text{cm}^{-2}$  určené pro 3D nanostrukturovanou vrstvu  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$  a vpravo SEM snímek povrchu AAO

přípraveného za konstantní proudové hustoty  $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  určené pro 3D nanostrukturovanou vrstvu  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



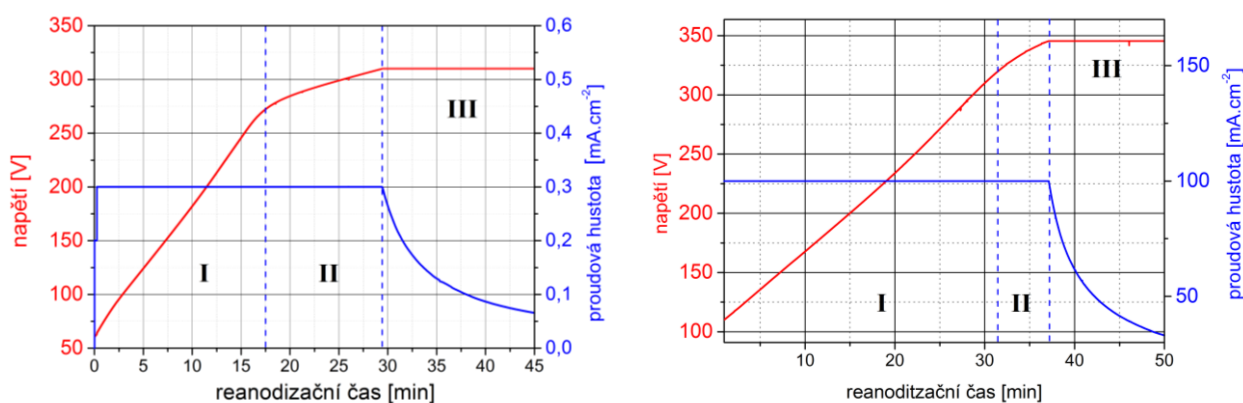
**Obrázek 5.20:** Časové průběhy napětí a proudu první anodizace dvojvrstvy Al (600 nm)/Nb (200 nm) při přípravě 3D nanostrukturované vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2$  (vlevo) a 3D nanostrukturované vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (vpravo).



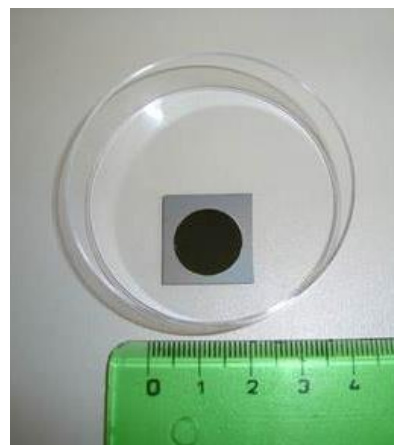
**Obrázek 5.21:** SEM snímek povrchu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  masky vytvořené po prvním kroku anodizace dvojvrstvy Al/Nb pro 3D nanostrukturovanou vrstvu  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2$  (vlevo) a pro 3D nanostrukturovanou vrstvu  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (vpravo).

Časový průběh proudu a napětí následné reanodizace jsou uvedeny na obrázku 5.22. Vlevo jsou znázorněny průběhy odpovídající reanodizaci v elektrolytu  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$  za konstantní proudové hustoty  $300 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  (oblast I a II) při přípravě 3D nanostrukturované vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2$  a vpravo průběhy reanodizace v elektrolytu s borátovým pufrem za konstantní proudové hustoty  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  při přípravě 3D nanostrukturované vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Během procesu reanodizace dochází při nastaveném konstantním proudu k řízenému zvyšování potenciálu běžně s rychlostí  $0,8 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . Úvodní nárůst napětí kolem  $50 \text{ V}$  (vrstva  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2$ ) a kolem  $110 \text{ V}$  (vrstva  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) byl způsoben přítomností anodického oxidu niobu na rozhraní

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$  vytvořeného během procesu anodizace. Napětí bylo pomalu zvyšováno na hodnotu 315 V (vrstva  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$ ) respektive 345 V (vrstva  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), kdy došlo k přechodu do potenciostatického režimu následovaného postupným poklesem proudové hustoty (oblast III), která svědčí o růstu anodického niobu bez dielektrických průrazů vrstvy a prokazatelné krystalizaci materiálu. Na reanodizační křivce můžeme také vidět (oblast II), kdy bez vnější příčiny začíná zvyšování napětí postupně zpomalovat. Tento pokles napětí je připisován  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  nanosloupkům dosahujícím k povrchu vrstvy AAO, které způsobí v důsledku zvětšující se plochy pokles rezistivity rozhraní elektrolyt/ $\text{Nb}_x\text{O}_x$ . Následující pokles proudu (oblast III) je nezbytný pro sjednocení délky jednotlivých nanosloupků, ke kterému dochází v nastavené potenciostatickém režimu díky pokračujícímu transportu iontů skrze anodizační vrstvu. Kompletně reanodizovaný vzorek umístěný v anodizační cele lze vidět na obrázku 5.23.



**Obrázek 5.22:** Časové průběhy napětí a proudu reanodizace dvojvrstvy Al (600 nm)/Nb (200 nm) při přípravě 3D nanostrukturované vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$  (vlevo) a 3D nanostrukturované vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (vpravo).

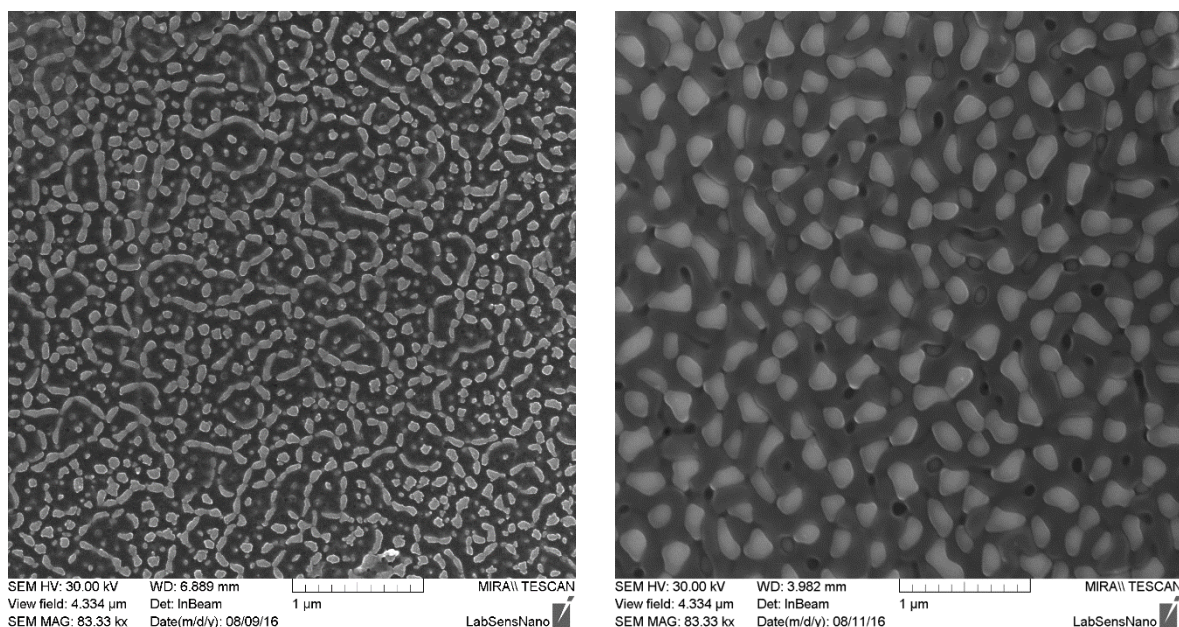


**Obrázek 5.23:** Vzorek 3D nanostrukturované vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  o průměru 1,48 cm na křemíkovém substrátu o rozměrech  $2 \times 2$  cm upevněný v anodizační cele (vlevo) a v Petriho misce (vpravo).

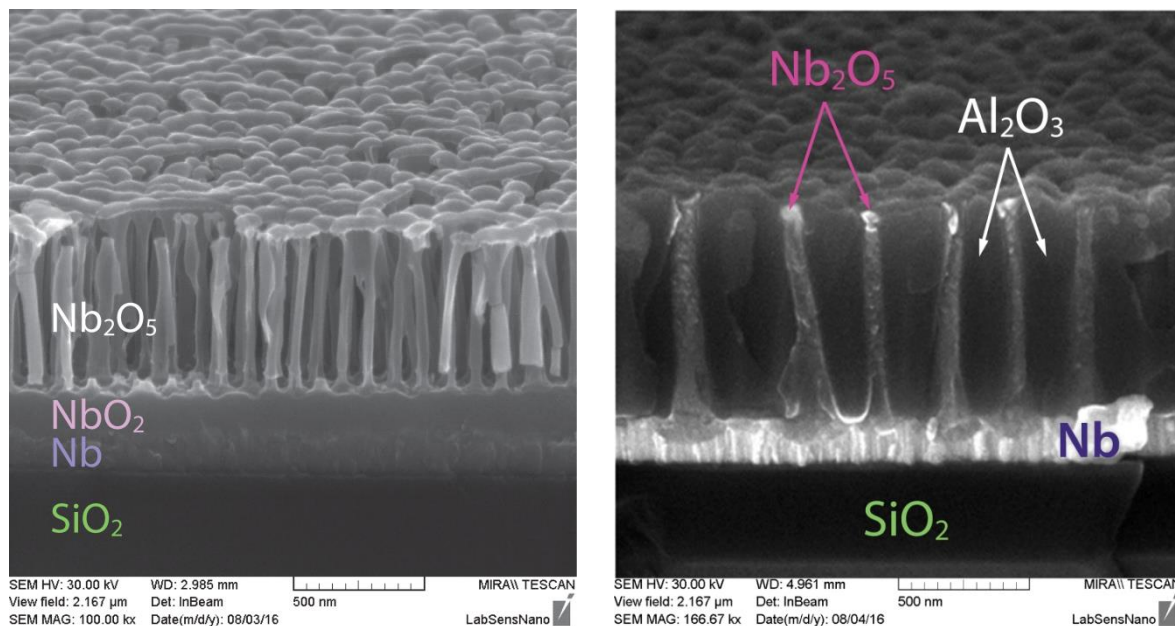
Na obrázcích 5.24 a 5.25 lze nalézt výsledky SEM analýzy v rámci této práce vyrobených 3D nanostrukturovaných vrstev  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$  (vlevo) a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (vpravo) připravených na substrátu Si(500  $\mu\text{m}$ )/ $\text{SiO}_2$ (500 nm) s naprášenou dvojvrstvou Al(600 nm)/Nb(250 nm) po anodizaci a následné kompletní reanodizaci. Na obrázku 5.25 vpravo lze rozeznat póry



vyplněné nanostrukturovanými sloupky složenými převážně z amorfního  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Na obrázku 5.25 vlevo byla vrstva aluminu po reanodizaci pro lepší rozpoznání nanosloupků před SEM analýzou za využití postupu popsaného v kapitole 4.2.3 po dobu 30 s odleptána. U zobrazené struktury  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$  je patrné výraznější přerostení nanosloupků ven z AAO masky s následnou tvorbou „kloboučků“. Na SEM snímcích profilu 3D nanostrukturované vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$  lze rozeznat pod vrstvou sloupků vrstvu složenou převážně z  $\text{NbO}_2$  ležící těsně pod sloupky a dále vrstvou zbývajících  $\text{Nb}$  [141]. Analýzou uvedených SEM snímků bylo zjištěno, že sloupky připravené vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$  měly průměr  $\sim 55$  nm, délku  $\sim 500$  nm a hustotou pokrytí  $\sim 8 \cdot 10^9$  sloupků $\cdot\text{cm}^{-2}$  a sloupky vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  měly průměr  $\sim 120$  nm, délkou  $\sim 900$  nm a hustotou pokrytí  $\sim 9 \cdot 10^8$  sloupků $\cdot\text{cm}^{-2}$ . Experimenty s několika organickými a anorganickými elektrolyty pro anodizaci prokázaly, že je možné vytvořit reprodukovatelné vrstvy se sloupky o průměru v rozsahu  $20\div 200$  nm a výškou  $200\div 900$  nm, což poskytuje prostor pro přizpůsobení struktury dle potřeb konkrétní aplikace. Kromě 3D nanostrukturovaných vrstev nanosloupků  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  byly dále během práce připraveny a testovány 3D nanostrukturované vrstvy  $\text{WO}_3$  [142,146,147] a  $\text{TiO}_2$  [148,149].



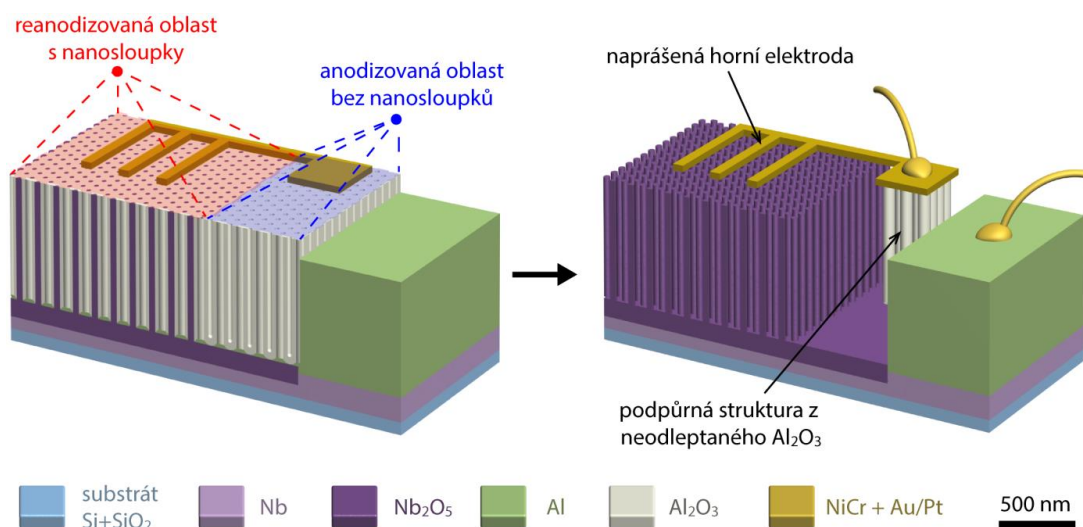
**Obrázek 5.24:** SEM snímek povrchu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  masky s vrcholy nanosloupků z  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  vytvořených v druhém kroku reanodizace dvojvrstvy  $\text{Al}/\text{Nb}$  pro 3D nanostrukturovanou vrstvu  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$  (vlevo) a pro 3D nanostrukturovanou vrstvu  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (vpravo).



**Obrázek 5.25:** SEM snímek profilu připravené 3D nanostrukturované vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2$  bez AAO (vlevo) a 3D nanostrukturované vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  s AAO (vpravo).

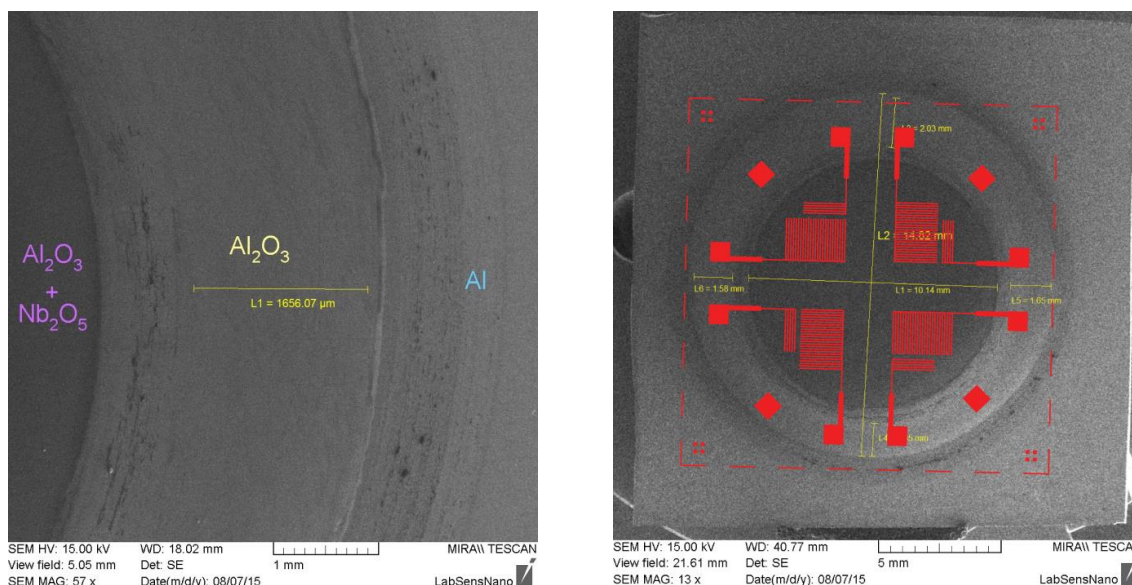
### 5.3.2 Příprava horní elektrody technikou naprašování

Jako první varianta uspořádání mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturovaných vrstvách  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  s vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami bylo navrženo řešení založené na dobré mechanické pevnosti a dobrých elektrických izolačních vlastnostech materiálu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Toto uspořádání (viz obr.5.26) vychází z možnosti anodizace a následné reanodizace dvojvrstvy  $\text{Al}/\text{Nb}$  s využitím dvou různých průměrů anodizační cely. Nejprve byla provedena anodizace  $\text{Al}$  s celou o průměru 15 mm a následně reanodizace středové části vzniklé masky z AAO s použitím cely o průměru 10 mm. Díky tomu vznikly na křemíkovém substrátu s dvojvrstvou  $\text{Al}/\text{Nb}$  dvě soustředné kruhové oblasti, a to s 3D nanostrukturovanou vrstvou  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  uprostřed a izolační vrstvou z porézního  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na okraji. Jako spodní elektroda slouží spodní nepřeměněná souvislá vrstva  $\text{Nb}$  v sérii s nepřeměněným  $\text{Al}$  na okraji substrátu. Na takto připravenou oblast byla technikou naprašování a fotolitografie připravena  $\text{Au}$  horní elektroda a selektivně odleptána maska z AAO. Větší plocha kontaktovací plošky horní elektrody umístěné na povrchu okrajové izolační vrstvy z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je navržena tak, aby omezovala přístup selektivního leptacího roztoku při závěrečném leptání  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pouze z již odleptaných stran. Díky tomuto usměrnění leptacího procesu dojde během leptání trvajícího několik hodin pouze k částečnému podleptání takto umístěné kontaktovací plošky. Neodleptané AAO pod kontaktovací ploškou pak slouží jako její elektrická izolace a mechanicky odolná podpora při závěrečném kontaktování. Schematické znázornění profilu vytvořených anodizovaných a reanodizovaných oblastí a uvažovaného uspořádání mikrosenzoru plynů s vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami před a po odleptání AAO je uvedeno na obrázku 5.26.



**Obrázek 5.26:** Schematické znázornění uspořádání mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturované vrstvě  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  s naprašovanou horní elektrodou (vlevo) a po následném selektivním odleptání AAO a kontaktování (vpravo).

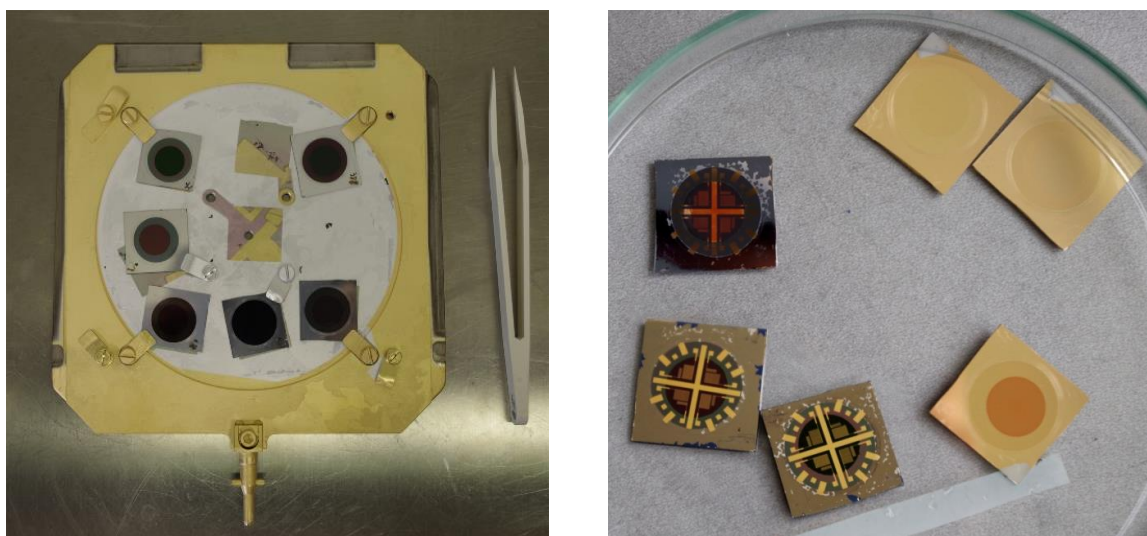
SEM snímek povrchu  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  substrátu s 3D nanostrukturovanou vrstvou  $\text{Nb}_x\text{O}_x$ , okrajovou izolační vrstvou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a původní vrstvy  $\text{Al}$  lze vidět na obrázku 5.27 (vlevo). Na obrázku 5.27 (vpravo) je pak příklad fotolitografické masky se strukturou osmi horních elektrod a její umístění v rámci substrátu s připravenou 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou. Bylo také navrženo zesílení vodivých cest přiléhajících ke kontaktním ploškám, které sloužilo pro „bezpečné“ překonání strukturálně hrubšího povrchu na hranici mezi anodizovanou a reanodizovanou oblastí. Uvedený návrh fotomasky pro výrobu horních elektrod počítal i s tolerancí při pozičním sesouhlasování jednotlivých technologických kroků výroby. Součástí fotolitografické masky byly také sesouhlasovací značky a segmenty určené pro selektivní testování kvality izolační vrstvy na hrotovém měřicím pracovišti.



**Obrázek 5.27:** SEM snímek detailu rozhraní vzniklého po anodizaci a následné reanodizaci dvojrvtvy  $\text{Al}/\text{Nb}$  s rozdílnými průměry anodizační cely (vlevo) a SEM snímek ilustrující sesouhlasení navržené fotomasky použité při výrobě horních elektrod (vpravo).

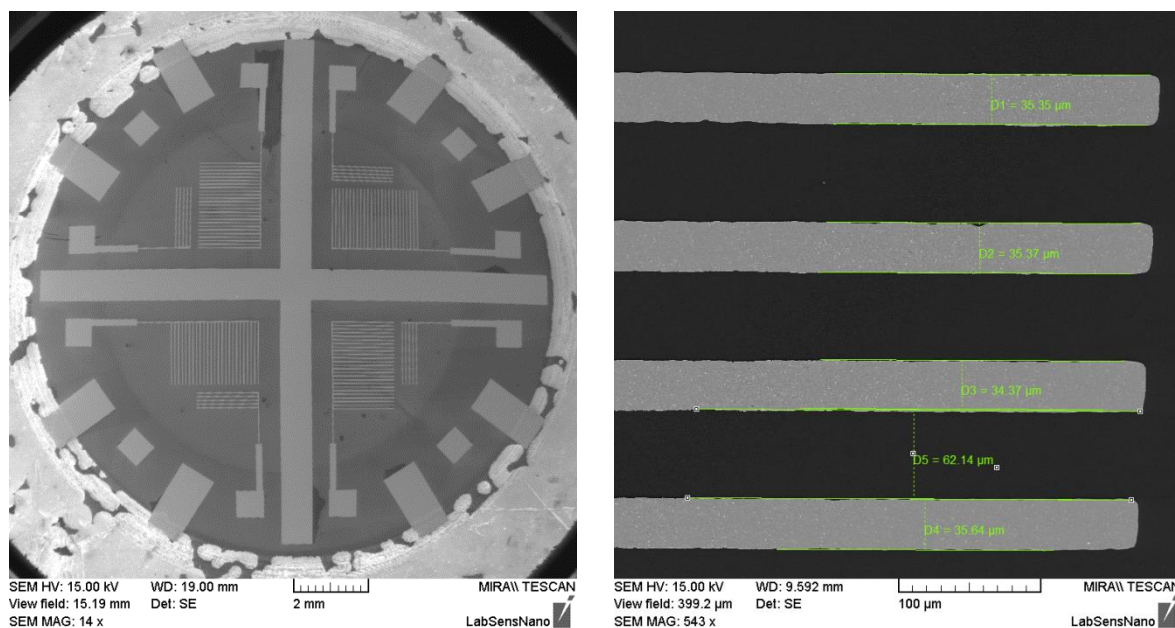


Na celý povrch Si/SiO<sub>2</sub> substrátů s připravenou 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou bylo během jednoho naprašovacího procesu pro zvýšení adheze Au nejdříve naprášeno 10 nm NiCr a následně 200 nm Au. Na obrázku 5.28 (vlevo) lze vidět držák se šesti substráty s 3D nanostrukturovanou vrstvou před vložením do naprašovací aparatury. Následně byla na naprášenou vrstvu zlata nanесena technikou fotolitografie popsané v kapitole 4.2.2 maska z fotorezistu krycí požadovanou plochu s motivem horních elektrod. Pro selektivní odleptání odkryté plochy Au a adhezní vrstvy NiCr byly použity postupně standardní selektivní leptadlo pro Au s produktovým číslem 651818 a standardní selektivní leptadlo pro NiCr s produktovým číslem 651834, obojí dodávaná firmou Sigma Aldrich, (US). Au tenká vrstva byla během 3 min odleptána a po opláchnutí odleptaného vzorku v demineralizované vodě a osušení byla 20÷40 s odleptána zbývající adhezní vrstva NiCr. Na obrázku 5.28 (vpravo) je zobrazena sada vzorků před a po fotolitografickém procesu a leptáním Au/NiCr vrstvy.



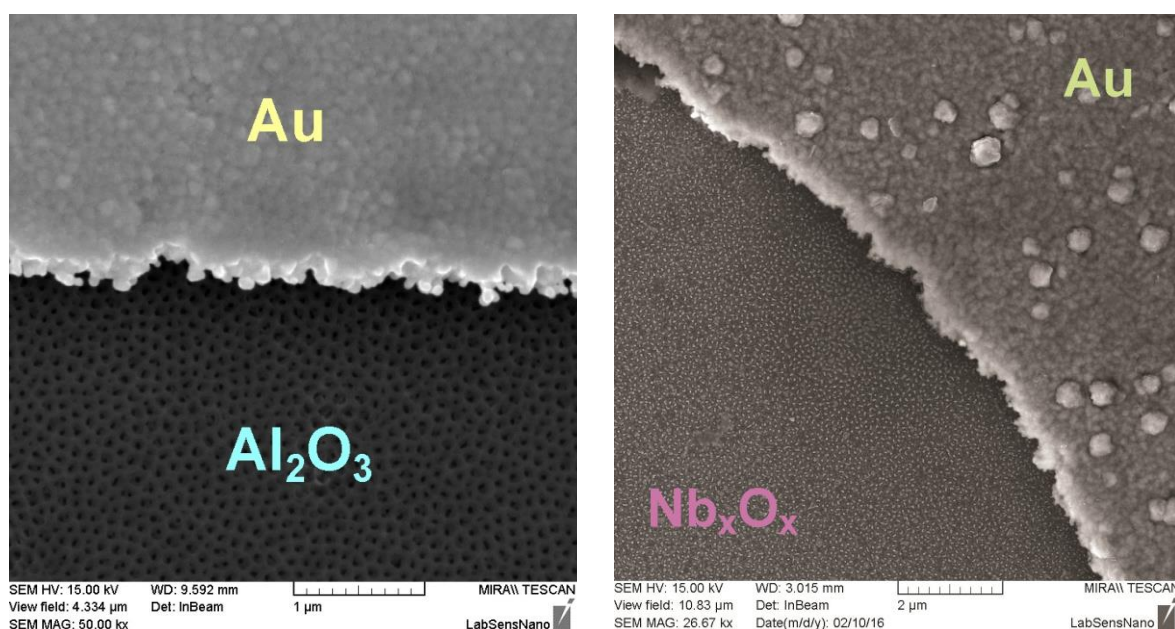
**Obrázek 5.28:** Držák substrátů s upevněnými vzorky s 3D nanostrukturovanými vrstvami Nb<sub>x</sub>O<sub>x</sub> připravených pro depozici vrstvy NiCr/Au (vlevo) a stejné vzorky s deponovanou NiCr/Au vrstvou a část vzorků s již vytvořenými horními elektrodami pomocí fotolitografie (vpravo).

Na obrázku 5.29 je zobrazen SEM snímek osmi mikrosenzorů plynů před selektivním leptáním AAO (vlevo) a detail čtyř segmentů fotolitograficky opracované Au horní elektrody (vpravo). Měřením provedeným v rámci SEM analýz funkčního vzorku mikrosenzoru plynů bylo také zjištěno, že plocha připravené malé elektrody ležící na 3D nanostrukturovaném povrchu citlivé vrstvy je 0,305 mm<sup>2</sup>. Následné elektrické charakterizace však prokázaly, že i plocha menší elektrody je příliš velká pro použitou vrstvu, kdy zapojení velkého množství nanosloupků z Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> poskytne příliš malou rezistivitu a tím i její menší relativní změnu během detekce plynů.



**Obrázek 5.29:** SEM analýza povrchu výsledné struktury mikrosenzorů plynů využívajících 3D nanostrukturovaných citlivých vrstev s naprášenou Au horní elektrodou před selektivním leptáním AAO (vlevo) a s detailem horní elektrody (vpravo).

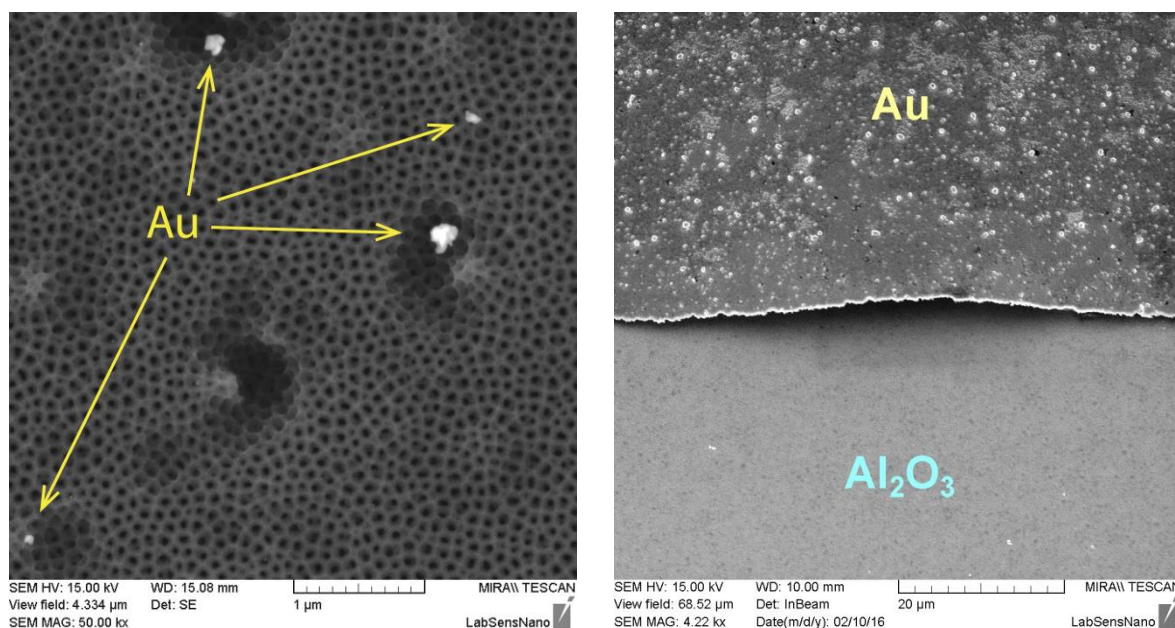
Na obrázku 5.30 jsou uvedeny výsledky SEM analýz povrchu izolační vrstvy s Au horním kontaktem před odleptáním AAO (vlevo) a povrch 3D nanostrukturované citlivé vrstvy s odleptanou AAO (vpravo).



**Obrázek 5.30:** SEM analýza povrchu vzorku mikrosenzoru plynů s Au naprášenou horní elektrodou po litografických procesech před leptáním AAO (vlevo) a Au naprášená horní elektroda na povrchu 3D nanostrukturované vrstvy  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  po 1 h selektivního leptání AAO (vpravo).

Základní elektrické charakterizace vodivosti mezi spodní a horní elektrodou provedené u všech vyrobených funkčních vzorků uvažované varianty uspořádání mikrosenzoru plynů

odhalily elektrické zkratky mezi horní a spodní elektrodou. Následné mechanické rozdělení horní elektrody na část umístěnou nad citlivou vrstvou a separovanou kontaktovací plošku umístěnou pouze na izolační vrstvě z AAO umožnilo zjistit, že 100 % zkratů bylo lokalizováno pouze pod kontaktovacími ploškami. Další SEM analýza povrchu AAO izolační vrstvy, která je uvedena na obrázku 5.31 (vlevo), odhalila defekty vzniklé během fotolitografického procesu, které měly patrně zásadní vliv na elektrické izolační schopnosti této vrstvy. Následné EDX analýzy potvrdily, že v trhlinách AAO byly často lokalizovány zbytky Au, které mohly dosáhnout až podkladní Nb vodivé vrstvy. Počet poruch v kombinaci s relativně velkou plochou Au kontaktovací plošky tak zajistily velkou pravděpodobnost vzniku těchto elektrických zkratů. Další oblastí, kde pravděpodobně mohlo dojít ke zjištěným elektrickým zkratům, byl přechod mezi anodizovanou a reanodizovanou oblastí. Také se ukázalo, že po delší době selektivního leptání (~10 h) docházelo u Au struktur umístěných na izolační vrstvě z AAO k zásadní delaminaci a tím znemožnění kontaktování, tak jak lze vidět na obrázku 5.31 (vpravo). V návaznosti na předložené poznatky lze zhodnotit tuto variantu uspořádání pro výrobu funkčních vzorků mikrosenzoru plynů založených na 3D nanostrukturovaných vrstvách s dostupnou výrobní technologií jako nepoužitelnou.



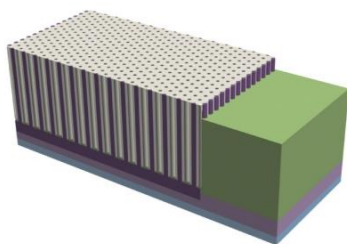
**Obrázek 5.31:** SEM analýzy povrchu funkčních vzorků mikrosenzoru plynů založených na 3D nanostrukturovaných vrstvách s naprašovanou NiCr/Au horní elektrodou a zjištěné strukturální nedostatky: defekty v podpůrné izolační vrstvě zjištěné u vzorků před leptáním AAO (vlevo) a ukázka delaminace Au elektrody od podpůrné struktury zjištěného po 10 h selektivního leptání AAO (vpravo).



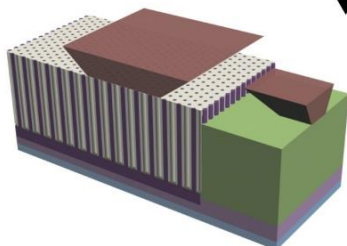
### 5.3.3 Příprava horní elektrody s dodatečnou SiO<sub>2</sub> izolační vrstvou technikou naprašování

Pro překonání uvedených nedostatků předchozí varianty uspořádání mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturovaných vrstvách bylo navrženo řešení s dodatečnou vrchní SiO<sub>2</sub> izolační vrstvou překrývající celý povrch křemíkového substrátu. Do této vrchní SiO<sub>2</sub> vrstvy byly zaneseny pouze otvory umožňující vytvoření vertikálně nad sebou umístěných elektrod a umožňující přístup detekovaného plynu k povrchu citlivého materiálu. Vrchní SiO<sub>2</sub> vrstva má fungovat jako ideálně elektricky nevodivá tenká vrstva oddělující makroskopickou kontaktovací plošku od citlivé vrstvy tak, aby do celkové vodivosti bylo zapojeno minimum nanosloupků. Dále má SiO<sub>2</sub> povrchová vrstva zajistit dostatečnou mechanickou podporu pro kontaktovací plošku během závěrečného procesu kontaktování. Odpadá také nutnost použití vnější izolační vrstvy z AAO vyrobeného větším průměrem anodizační cely a tím umožnění efektivnějšího využití plochy použitého Si/SiO<sub>2</sub> substrátu o velikosti 2 × 2 cm. Postup výroby byl tak pro tuto variantu uspořádání mikrosenzoru plynů rozšířen o další standardní mikrotechnologické výrobní kroky včetně využití procesu lift-off, který přináší výhodu v eliminaci použití většího počtu agresivních selektivních leptadel, které mohou nepříznivě ovlivnit čistotu a strukturu povrchu vyráběných struktur. Schematické znázornění uvažovaného uspořádání mikrosenzoru plynů využívajícího 3D nanostrukturovaných vrstev s vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami a s dodatečnou SiO<sub>2</sub> izolační vrstvou včetně jednotlivých kroků výrobního procesu je uvedeno na obrázku 5.32.

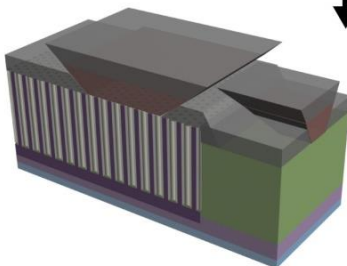
1) Výchozí substrát s Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanosloupykky upevněnými v porézní alumině



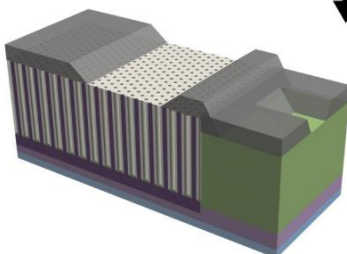
2) Nanesení fotorezistu se strukturou izolační vrstvy



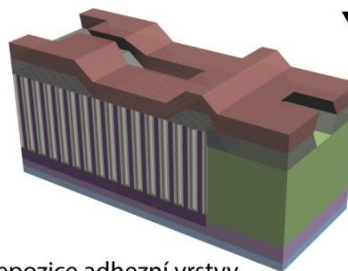
3) Depozice izolační vrstvy SiO<sub>2</sub>



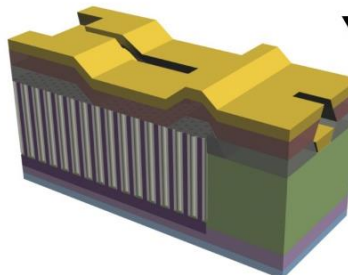
4) Lift-off proces



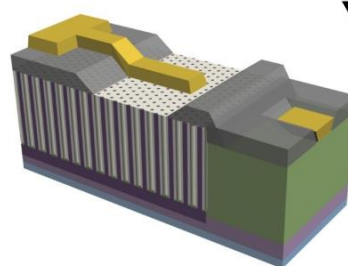
5) Nanesení fotorezistu se strukturou horních elektrod a kontaktů



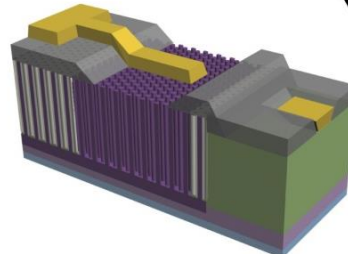
6) Depozice adhezni vrstvy NiCr + Au/Pt



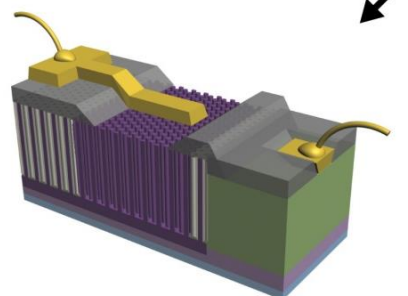
7) Lift-off proces



8) Leptání Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



9) Pouzdření a kontaktování



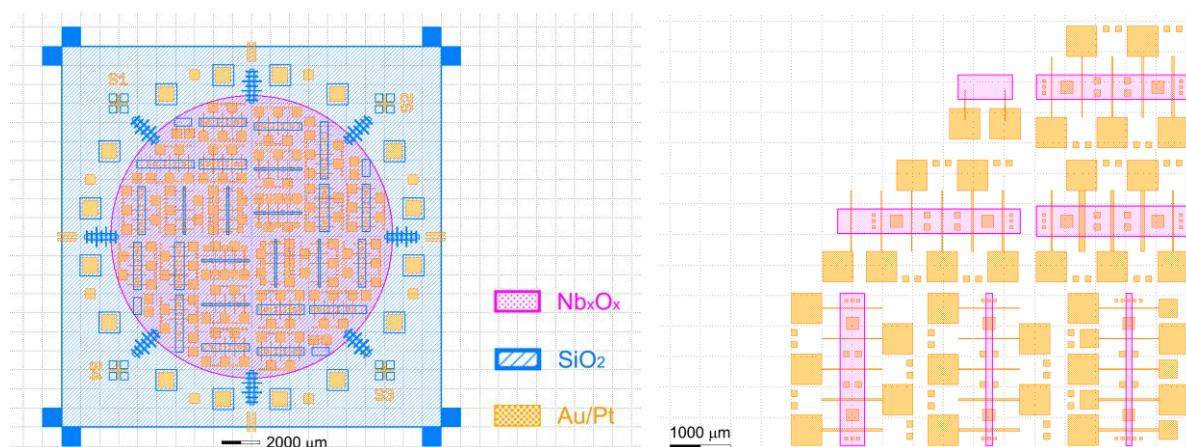
500 nm



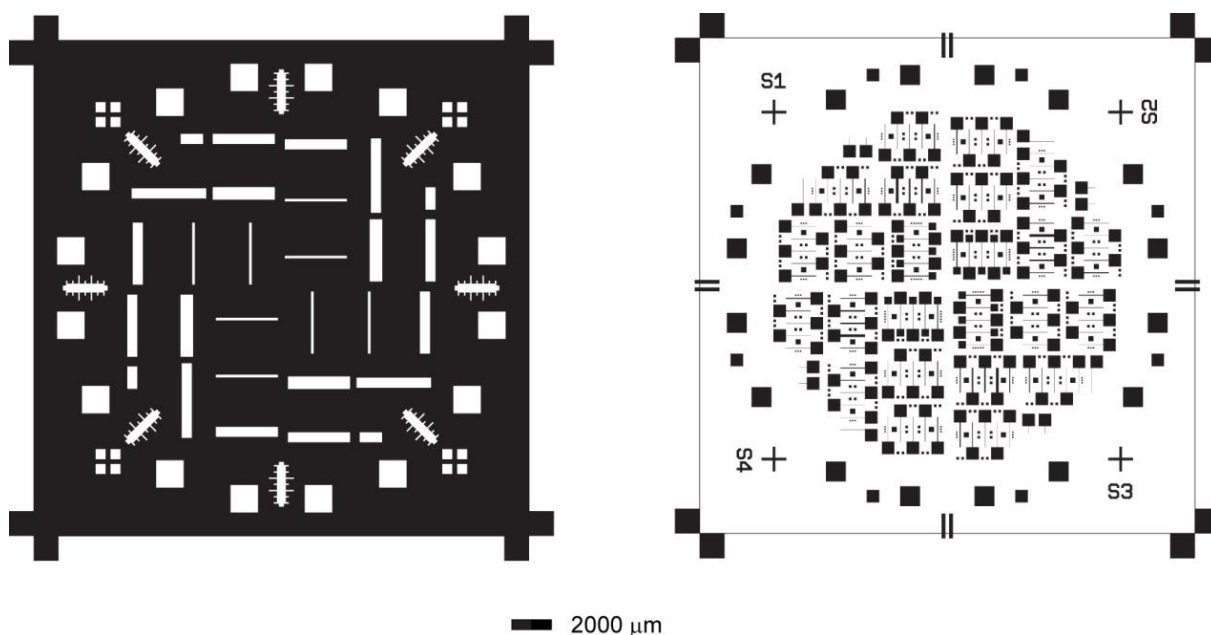
**Obrázek 5.32:** Schematické znázornění jednotlivých kroků výrobního procesu funkčního vzorku mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturovaných vrstvách Nb<sub>x</sub>O<sub>x</sub> s vrchní izolační vrstvou SiO<sub>2</sub> a vertikálně nad sebou umístěnými elektrodami.

### 5.3.3.1 Návrh fotolitografických masek

Pro nové uspořádání byly nejprve v programu KLayout navrženy fotolitografické masky. Ty na základě poznatku získaných z předchozí varianty zohledňovaly nově vyvstálé požadavky na vyrobené funkční vzorky mikrosenzorů plynů s dodatečnou vrchní izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$ , a to dostatečně velkou mechanickou odolnost podkladu kontaktovací plošky po leptání, malou plochu horní elektrody zajišťující menší počet kontaktovaných nanosloupků a tím vyšší rezistivitu citlivé vrstvy a také požadavek na větší variabilitu šířky jednotlivých horních elektrod pro budoucí experimentální ověření simulací tykajících se vlivu šířky horní elektrody na rychlost odezvy a regenerace senzoru plynů. Finální návrh uspořádání jednotlivých vrstev této varianty funkčních vzorků mikrosenzorů plynů je uveden na obrázku 5.33. V rámci jednoho substrátu o rozměru  $2 \times 2 \text{ cm}$  s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou o průměru 15 mm bylo umístěno celkem 132 horních elektrod s kontaktovací ploškou o velikosti  $500 \times 500 \mu\text{m}$ . Navržené šířky jednotlivých elektrod byly  $4 \mu\text{m}$ ;  $8 \mu\text{m}$ ;  $16 \mu\text{m}$ ;  $25 \mu\text{m}$ ;  $32 \mu\text{m}$ ;  $50 \mu\text{m}$  a  $100 \mu\text{m}$ , přičemž nejmenší horní elektroda měla rozměr  $2 \times 100 \mu\text{m}$  a největší  $100 \times 500 \mu\text{m}$ . Dále byly navrženy otvory pro nanosení Au nebo Pt tenké vrstvy na povrch neanodizovaného Al propojujícího spodní elektrodu pro zamezení její oxidace a tím snazšího kontaktování během charakterizací vyrobených funkčních vzorků. Součástí návrhu jsou i struktury pro snadné sesouhlasení jednotlivých vrstev při výrobě, řada testovacích plošek pro všechny vrstvy a značky pro dělení substrátu pomocí laserového paprsku na čtvrtiny. Na obrázku 5.34 jsou zobrazeny použité masky pro vrchní  $\text{SiO}_2$  vrstvu (vlevo) a metalickou kontaktovací vrstvu (vpravo).



**Obrázek 5.33:** Návrh struktury jednotlivých vrstev mikrosenzoru plynů využívajícího 3D nanostrukturovanou vrstvu s dodatečně naprašovanou izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$  a horní elektrodou (vlevo) a detail  $\frac{1}{4}$  této struktury (vpravo).

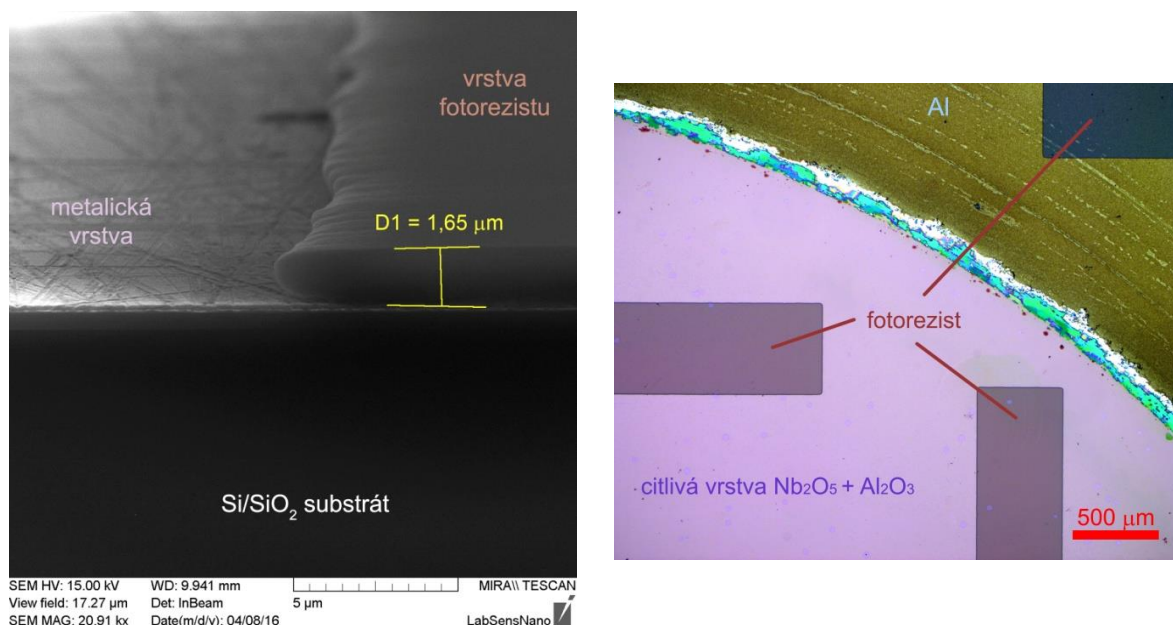


**Obrázek 5.34:** Masky použité pro strukturalizaci tenkých vrstev funkčních vzorků mikrosenzorů plynů založených na 3D nanostrukturovaných citlivých vrstvách s dodatečnou izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$  a vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami. Masky pro přípravu horní izolační vrstvy  $\text{SiO}_2$  (vlevo) a masky pro přípravu Au nebo Pt horních elektrod a kontaktovacích plošek (vpravo).

#### 5.3.3.2 Depozice $\text{SiO}_2$ , Au a Pt s následným lift-off procesem

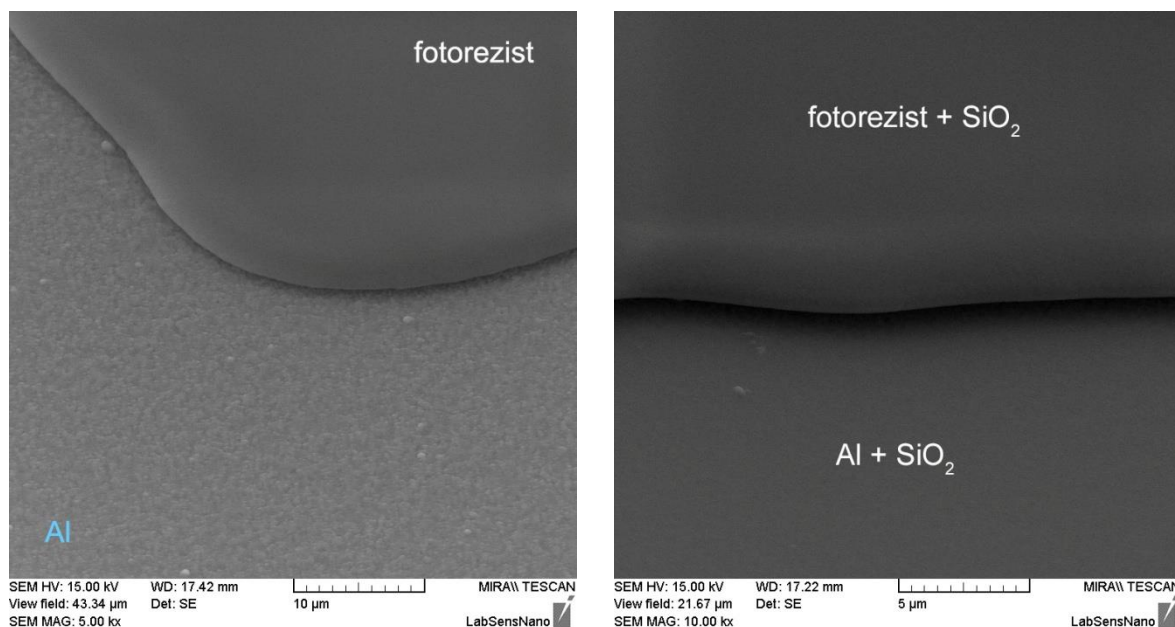
Před depozicí horních tenkých vrstev  $\text{SiO}_2$  a následně i Au nebo Pt byl na substrát s připravenou 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  nejprve nanesen negativní motiv z fotorezistu s požadovanou strukturou sloužící pro následný lift-off proces, jehož princip byl popsán v kapitole 4.2.2.4. Na obrázku 5.35 (vlevo) je uveden SEM snímek rozlomeného vzorku s výslednou tloušťkou a patrným profilem použitého fotorezistu po jeho nanesení technikou spin-coatingu s následnou expozicí a vyvoláním a (vpravo) snímek substrátu s fotorezistem připravený pro depozici  $\text{SiO}_2$  pořízený na optickém mikroskopu se zvětšením  $20\times$ . Na tomto obrázku z optického mikroskopu jsou patrné oblasti na povrchu 3D nanostrukturované vrstvy a na povrchu dosud nezpracované vrstvy Al, které po lift-off procesu zůstanou odhaleny pro přípravu metalických tenkých vrstev tvořících horní elektrody a kontakt pro spodní elektrodu.





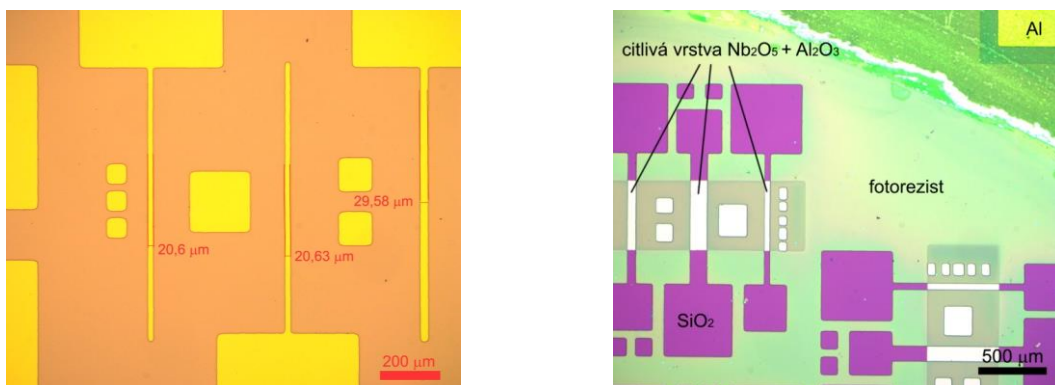
**Obrázek 5.35:** SEM snímek profilu naneseného fotorezistu určeného pro lift-off proces (vlevo) a snímek fotorezistu naneseného na substrátu přes oblast citlivé vrstvy a oblast Al vrstvy připraveného pro depozici SiO<sub>2</sub> pořízený na optickém mikroskopu s dvacetinásobným zvětšením (vpravo).

Na obrázku 5.36 jsou uvedeny detailní SEM snímky povrchu Al s naneseným fotorezistem před depozicí tenké vrstvy SiO<sub>2</sub> (vlevo) a po depozici naprášené vrstvy 300 nm SiO<sub>2</sub> (vpravo). Na obou snímcích je patrný převis fotorezistu, který umožňuje provedení následného lift-off procesu.



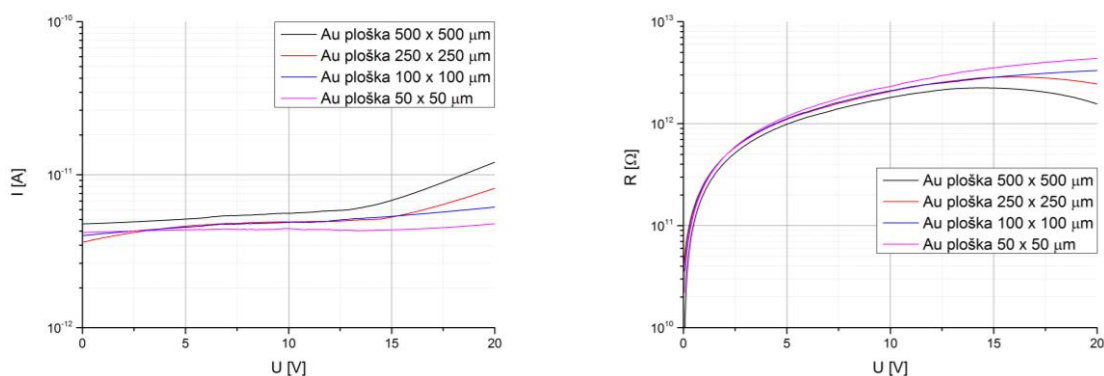
**Obrázek 5.36:** SEM snímek substrátu v oblasti Al vrstvy s naneseným fotorezistem před depozicí tenké horní vrstvy SiO<sub>2</sub> (vlevo) a SEM snímek substrátu v oblasti Al vrstvy s již deponovanou tenkou vrstvou SiO<sub>2</sub> o tloušťce 300 nm připravené pro lift-off proces (vpravo).

Po naprášení vrchní izolační vrstvy  $\text{SiO}_2$  a provedení lift-off procesu, byly stejným postupem vytvořeny i horní vodivé elektrody z Au nebo Pt. Při depozici těchto vrstev v naprašovací aparatuře bylo v rámci jednoho procesu nejdříve naprášeno  $\sim 5$  nm NiCr pro zvýšení adheze následující  $\sim 195$  nm tlusté vrstvy Au nebo Pt k povrchu  $\text{SiO}_2$ , Al i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanosloupkům. Na obrázku 5.37 (vlevo) lze vidět dosažitelnou kvalitu výsledné masky z fotorezistu připravenou pomocí použitého fotolitografického procesu na povrchu Al vrstvy určené pro stanovení dielektrických vlastností  $\text{SiO}_2$  naprášené vrstvy. Na obrázku 5.37 (vpravo) je pak ukázka sesouhlasené masky z fotorezistu po vyvolání před depozicí horních kontaktů na substrátu s 3D nanostrukturovanou vrstvou a již opracovanou izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$  určeného pro přípravu mikrosenzorů plynů.



**Obrázek 5.37:** Kvalita vyvolané masky z fotorezistu před depozicí horních kontaktů připravené na vzorku pro testování kvality  $\text{SiO}_2$  naprašovaných vrstev (vlevo) a snímek fotorezistu naneseného na substrátu s 3D nanostrukturovanou vrstvou a již deponovanou a opracovanou vrstvou  $\text{SiO}_2$  určeného pro přípravu mikrosenzorů plynů (vpravo).

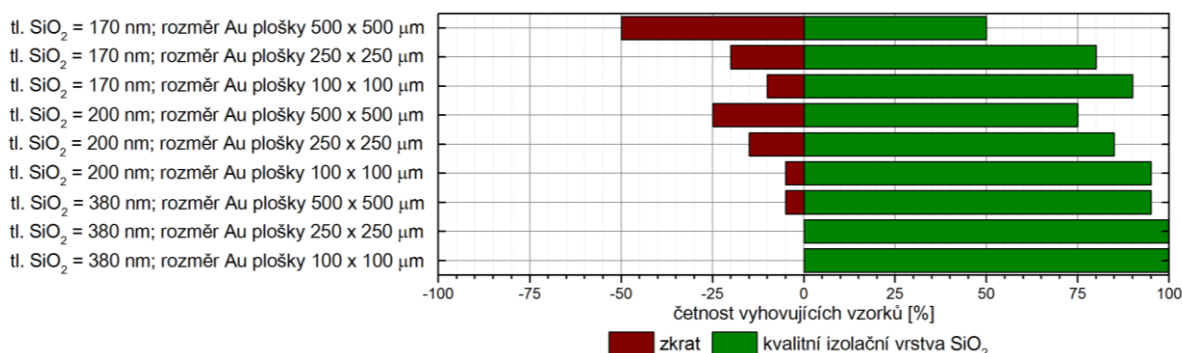
Základní elektrické charakterizace deponované izolační vrstvy 200 nm  $\text{SiO}_2$  provedené na hrotovém zařízení CASCADE M150 lze vidět na obrázku 5.38. Na základě těchto charakteristik byla pro stejnosměrné napětí stanovena rezistivita naprášených vrstev vyrobených s parametry uvedenými v kapitole 4.2.2.3  $\sim 1,25 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ . Tuto hodnotu lze považovat za vyhovující pro dobrou izolaci horních Au nebo Pt kontaktů od spodních vodivých vrstev.



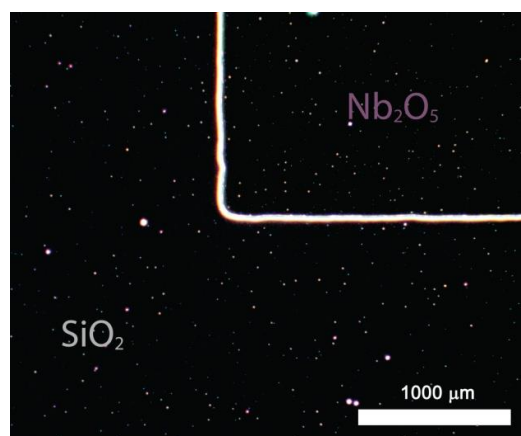
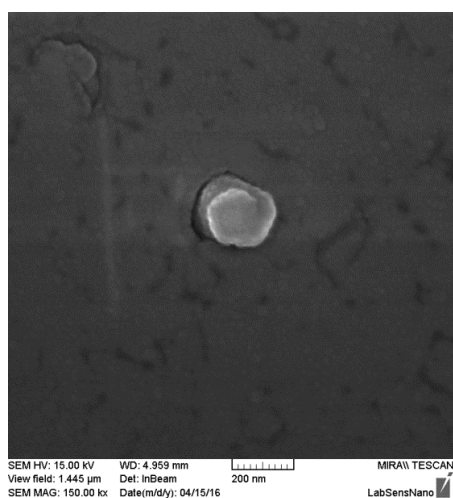
**Obrázek 5.38:** Výsledky elektrické charakterizace naprášené  $\text{SiO}_2$  vrstvy o tloušťce 200 nm pro různé plochy Au kontaktů. Naměřená ampérvoltová charakteristika (vlevo) a odpovídající závislost rezistivity  $\text{SiO}_2$  vrstvy na napětí (vpravo).



Další elektrické testy kvality  $\text{SiO}_2$  horní izolační vrstvy provedené na vzorcích s již připravenou 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou odhalily, že více strukturovaný povrch anodizovaných vzorků a případné nečistoty vzniklé během procesu dosavadní výroby měly významný vliv na kvalitu jejich izolačních vlastností. Na obrázku 5.39 je uvedeno rozložení izolačních vrstev  $\text{SiO}_2$  dle kvality vztažené k tloušťce naprášené vrstvy a ploše Au kontaktovacích plošek. V rámci těchto elektrických testů bylo pro tři různé tloušťky  $\text{SiO}_2$  vrstvy vždy proměřeno dvacet různě umístěných Au kontaktovacích plošek se třemi různě velkými plochami. Z uvedeného grafu lze vyčíst, že pro Au plošky o velikosti  $100 \times 100 \mu\text{m}$  a  $250 \times 250 \mu\text{m}$  byla 100 % spolehlivá až vrstva  $\text{SiO}_2$  o tloušťce  $\sim 380 \text{ nm}$ . Na obrázku 5.40 jsou pak zachyceny možné příčiny vzniku zkratů u naprašovaných  $\text{SiO}_2$  vrstev. Vzhledem k zamýšlenému účelu připravované izolační vrstvy, a to hlavně k mechanické podpoře kontaktovacích plošek, byla z důvodu časové náročnosti depozice dále pro výrobu funkčních vzorků zvolena  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvy o tloušťce  $300 \text{ nm}$ . Navíc bylo předpokladem, že případné zkraty horních elektrod připravených v rámci 3D nanostrukturované citlivé vrstvy  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  nebudou mít významný vliv na měřenou vodivost, protože se ve výsledku uplatní zanedbatelně malý počet nanosloupek zapojených vlivem vzniklého zkratu v porovnání s množstvím sloupečků pod celou aktivní plochou elektrody.

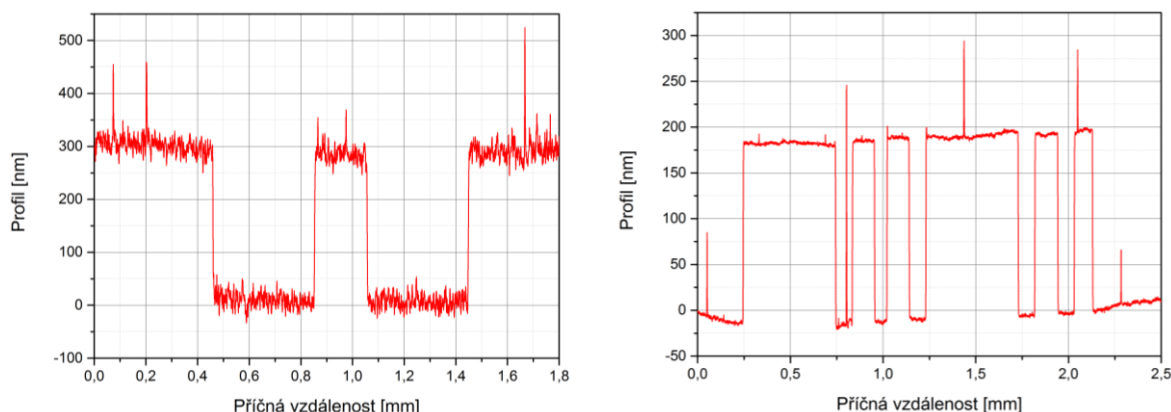


**Obrázek 5.39:** Počty vyhovujících kontaktů dle provedených ampérvoltových charakteristik v závislosti na tloušťce izolační vrstvy naprášeného  $\text{SiO}_2$  a rozměru Au kontaktovacích plošek.



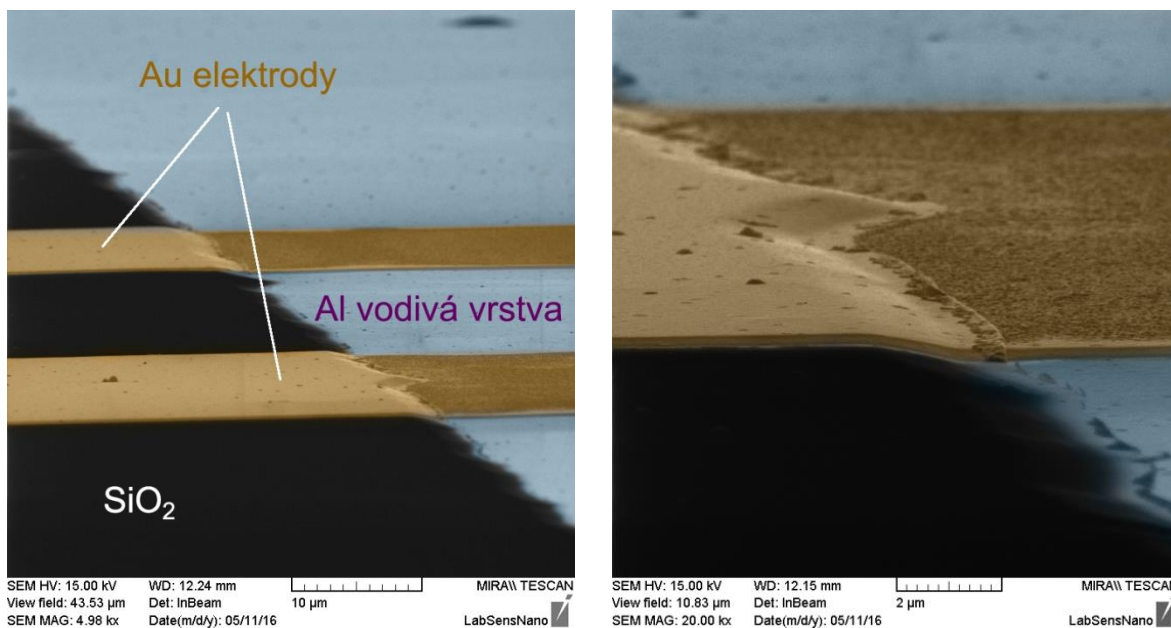
**Obrázek 5.40:** SEM analýza povrchu zobrazující nalezenou poruchu struktury  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvy (vlevo) a snímek zachycující makroskopické defekty a nečistoty na větší ploše povrchu vyrobené  $\text{SiO}_2$  vrstvy získaný pomocí mikroskopie temného pole (vpravo).

U všech naprášených tenkých vrstev bylo vždy po lift-off procesu provedeno i základní ověření naprášené tloušťky a analýza drsnosti povrchu pomocí aparatury pro kontaktní měření 3D profilu materiálů DektakXT. Na obrázku 5.41 jsou uvedeny výsledky z měření profilu vrstev, které byly použity pro výrobu dále uvedených testovaných funkčních vzorků mikrosenzorů plynů, a to profil pro izolační vrstvu  $\text{SiO}_2$  o tloušťce 300 nm a profil pro horní vodivou vrstvu složenou z ~5 nm NiCr a ~195 nm Pt.

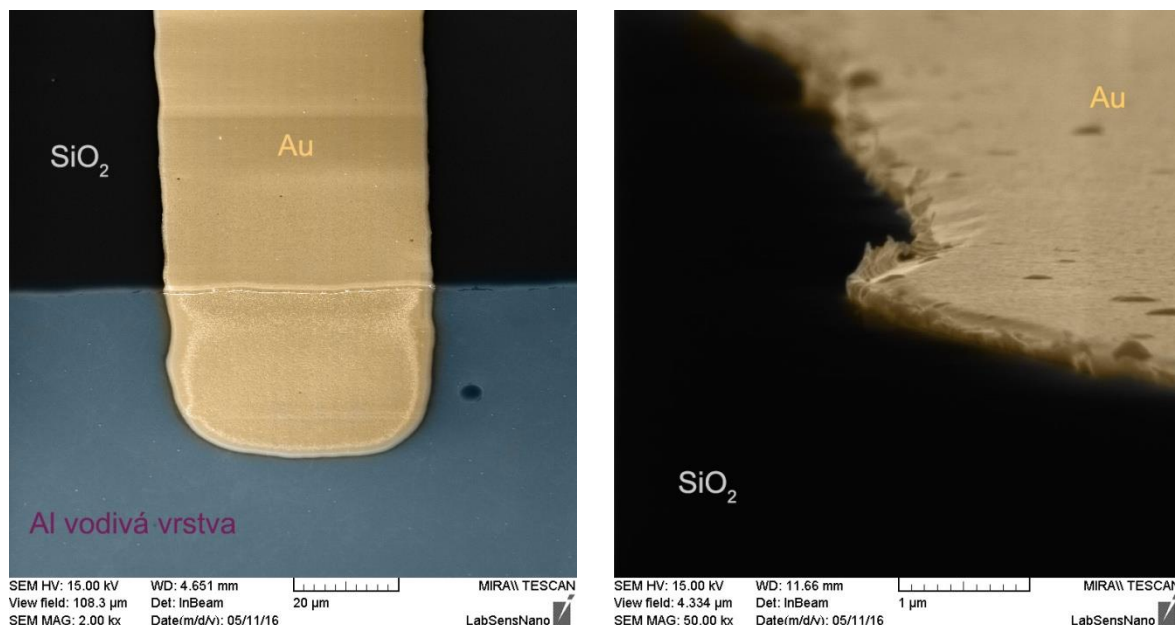


**Obrázek 5.41:** Profil naprášené vrstvy  $\text{SiO}_2$  o tloušťce 300 nm (vlevo) a vrstvy složené z ~5 nm NiCr a ~195 nm Pt (vpravo).

Na obrázku 5.42 a 5.43 je zobrazen detail rozhraní vzniklého na přechodu horních Au elektrod z 300 nm  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvy na vodivou vrstvu Al. Na obrázku 5.43 (vpravo) je pak uveden rozštěpený detail pro lift-off proces typického okraje Au kontaktovací plošky umístěné na povrchu  $\text{SiO}_2$ .

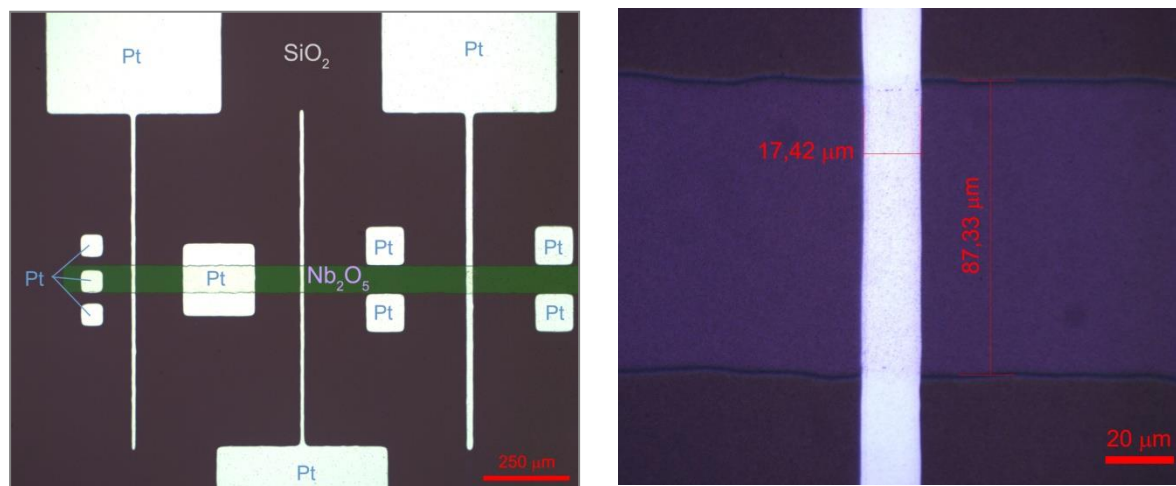


**Obrázek 5.42:** SEM snímek přechodu Au kontaktu z (~5 nm)NiCr/(~195 nm)Au naprášeného na 300 nm tlusté vrstvě  $\text{SiO}_2$  na Al vrstvu (vlevo) a zvětšený detail stejného přechodu (vpravo).



**Obrázek 5.43:** SEM snímek přechodu Au elektrody z izolační vrstvy  $\text{SiO}_2$  na vodivou vrstvu Al vyrobených pomocí techniky vakuového naprašování (vlevo) a detail pro lift-off typického roztřepeného okraje stejné Au plošky na povrchu  $\text{SiO}_2$  vrstvy (vpravo).

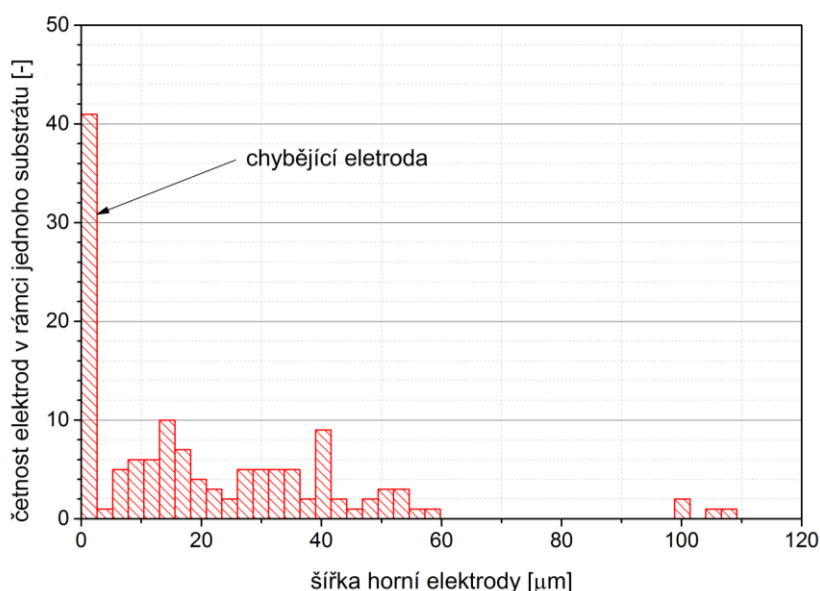
Snímky povrchu s vyznačením rozměrů v této práci vyrobených funkčních vzorků mikrosenzorů plynů využívajících 3D nanovrstev s vrchní izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$  a Pt horní elektrodou pořízené optickým mikroskopem lze nalézt na obrázku 5.44.



**Obrázek 5.44:** Snímky vybraných oblastí na povrchu vyrobeného funkčního vzorku mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturovaných citlivých vrstvách po depozici vrchní vrstvy  $\text{SiO}_2$  a Pt horních elektrod před selektivním leptáním AAO masky pořízené optickým mikroskopem při zvětšení 20× (vlevo) a detail oblasti citlivé vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  s vyznačenými rozměry vybrané Pt horní elektrody o velikosti  $17,42 \times 87,33 \mu\text{m}$  pořízený při optickém zvětšení 100× (vpravo).

I přes to, že v této práci použítá fotolitografická aparatura a zvolená technologie výroby fotolitografických masek nedosahovaly rozlišení odpovídající rozměrům navržených struktur horních elektrod z obrázku 5.33, bylo možné připravit horní elektrody s v celém rozsahu uvažovaných šířek. Na obrázku 5.45 je uveden histogram četnosti šířek horních elektrod

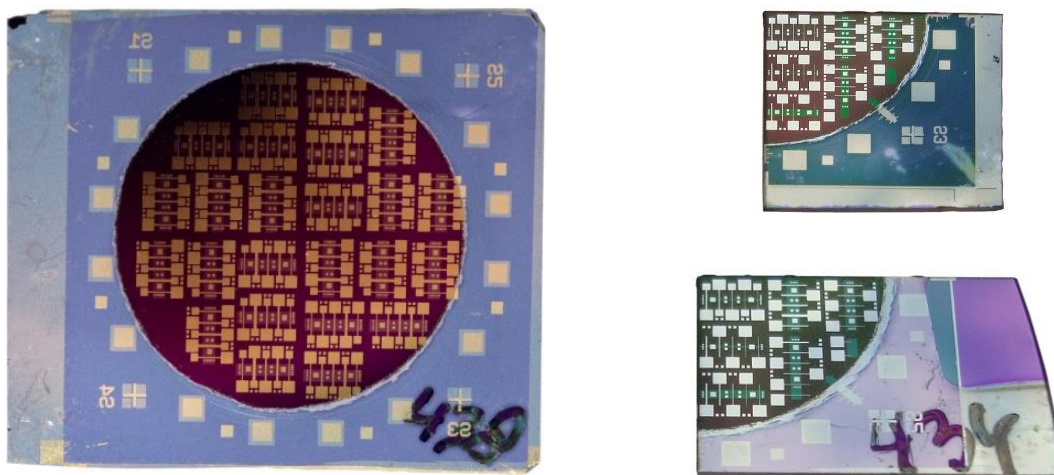
připravených v rámci jednoho vybraného substrátu o rozměru  $2 \times 2$  cm naměřených pomocí optického mikroskopu, kde nulová šířka reprezentuje zcela chybějící elektrody. Hlavními důvody tohoto rozptylu výsledných rozměrů vyrobených horních elektrod od navržených rozměrů byly limit osvitové jednotky použité pro výrobu fotolitografické předlohy s reálným rozlišením čára/mezera  $25 \mu\text{m}$  a problematické přikládání fotolitografické masky k substrátu s fotorezistem během osvitu. Přesto se použitím uvedeného fotolitografického procesu na hranicích reprodukovatelného rozlišení podařilo úspěšně připravit nejvyšší horní elektrodu s šířkou  $4,81 \mu\text{m}$  a nejtlustší s šířkou  $112,04 \mu\text{m}$ , které plně vyhovovaly požadavkům v této práci prováděných experimentů. Bylo také ověřeno, že pro výrobu navržených struktur funkčních vzorků mikrosenzorů plynů nebylo třeba použít při jejich vývoji drahých a často i časově náročných mikro- a nanofotolitografických technik, jako jsou elektronová nebo laserová litografie a ani nebylo nutné vyrábět precizní, ale finančně náročné fotolitografické masky připravované na skle.



**Obrázek 5.45:** Histogram četnosti horních elektrod na vybraném reprezentativním vzorku 132 mikrosenzorů plynů připravených v rámci jednoho substrátu v závislosti na jejich výsledných šířkách dosažených s použitím v práci uvedených výrobních postupů.

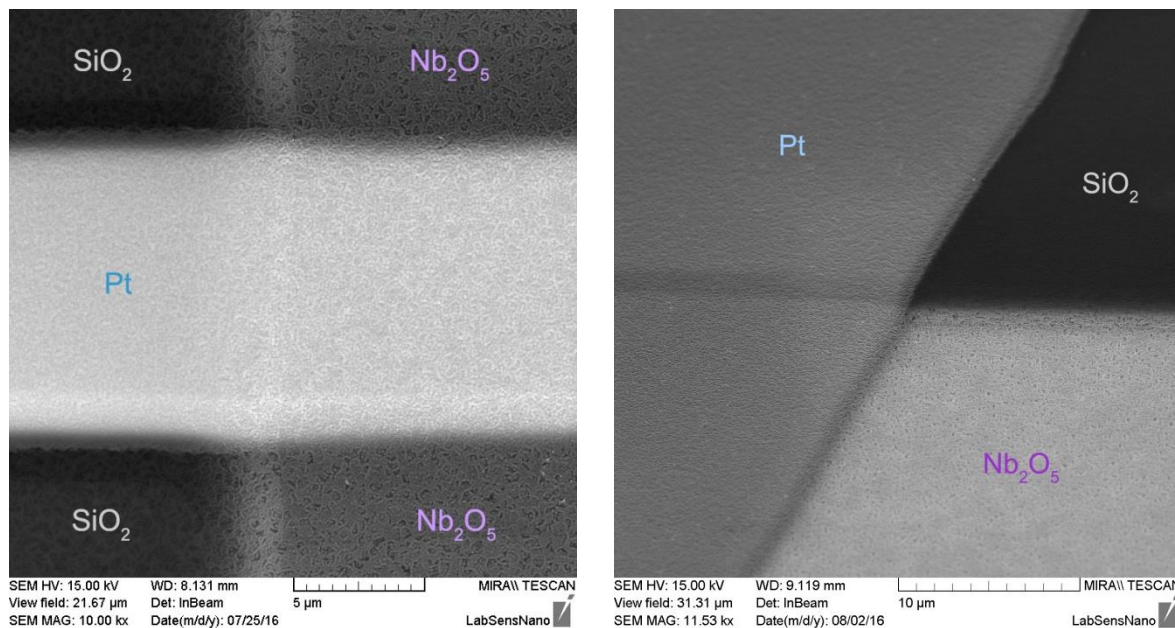
Výsledné funkční vzorky mikrosenzorů plynů založených na 3D nanostrukturovaných vrstvách  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  s horní  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvou a vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami připravené pro selektivní leptání AAO a následné elektrické a detekční experimenty lze vidět na obrázku 5.46.



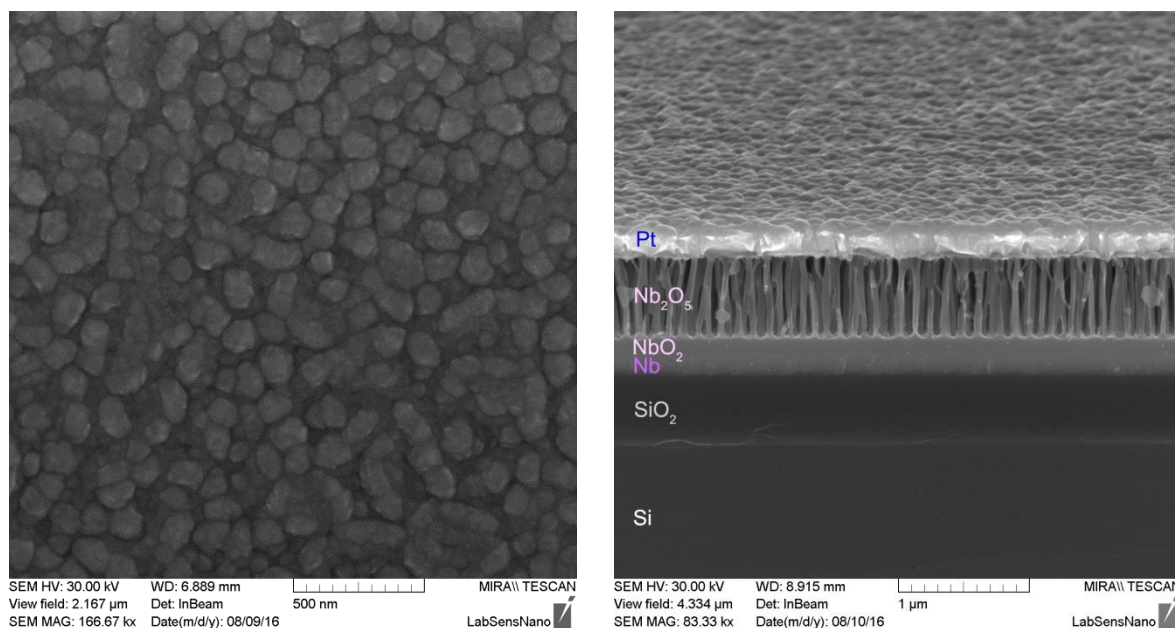


**Obrázek 5.46:** Si/SiO<sub>2</sub> substrát se 132 připravenými mikrosenzory plynů využívajícími 3D nanostrukturovaných citlivých vrstev Nb<sub>x</sub>O<sub>x</sub> s Au horními elektrodami před selektivním leptáním AAO (vlevo) a dva vzorky stejného uspořádání po 33 mikrosenzorech plynů s Pt horními elektrodami před selektivním leptáním AAO (vpravo).

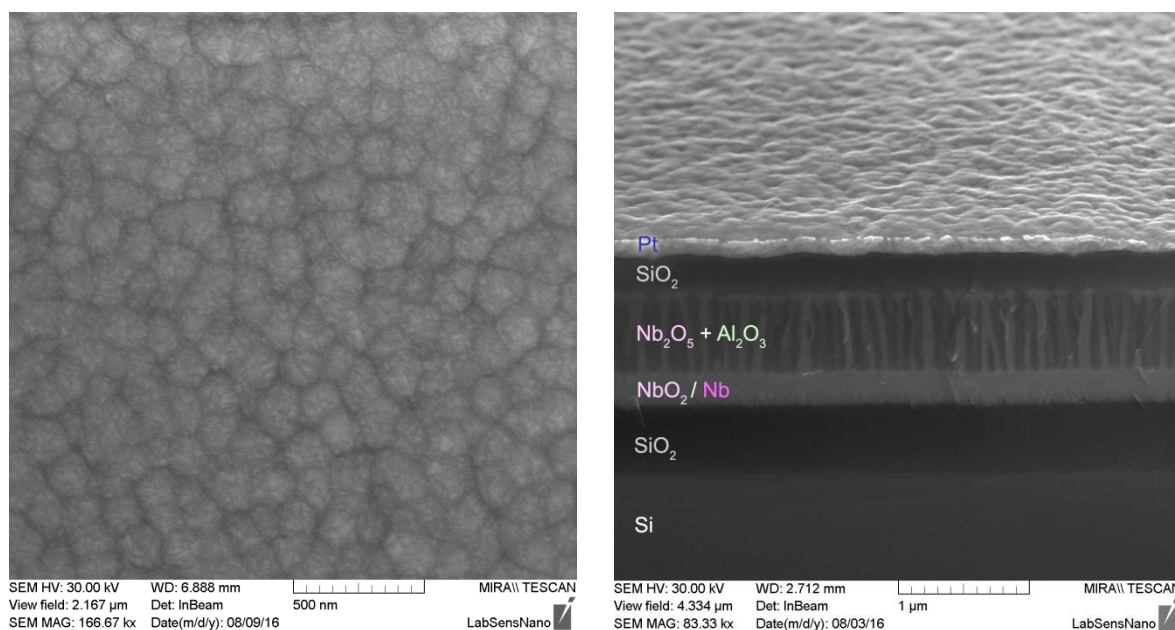
Jeden funkční vzorek mikrosenzoru plynů s Pt horní elektrodou vyrobený v rámci předkládané práce byl po deseti hodinách selektivního leptání AAO rozlomen na menší části a poté analyzován pomocí SEM aparatury. Jako výsledek v této části práce navrženého uspořádání mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturovaných citlivých vrstvách Nb<sub>x</sub>O<sub>x</sub> s horní izolační vrstvou SiO<sub>2</sub> a Pt horní elektrodou jsou na obrázcích 5.47 až 5.50 postupně uvedeny získané SEM analýzy povrchů a profilů všech významných struktur během výroby funkčního vzorku.



**Obrázek 5.47:** SEM analýza povrchu vyrobeného mikrosenzoru plynů na rozhraní mezi horní SiO<sub>2</sub> izolační vrstvou a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> odhalenými vrcholky nanosloupků citlivé vrstvy překrytého Pt horní elektrodou po deseti hodinách selektivního leptání AAO (vlevo) a SEM snímek stejného místa pořízeného při naklonění vzorku pod úhlem 30° (vpravo).

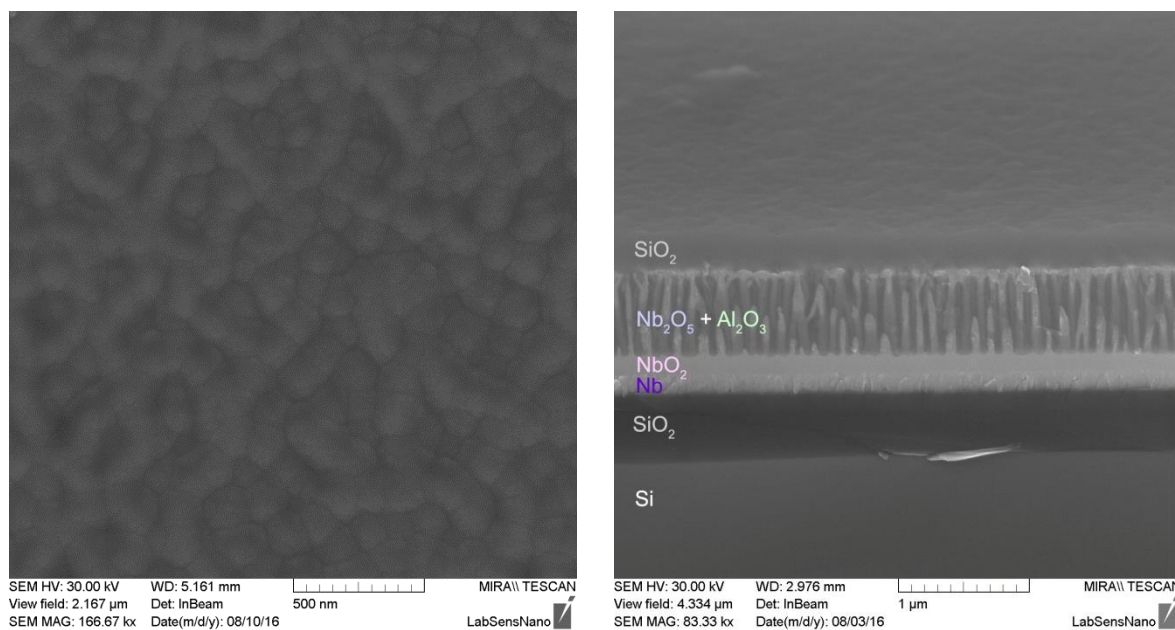


**Obrázek 5.48:** SEM analýza povrchu vyrobeného mikrosenzoru plynů v oblasti Pt horní elektrody naprášené přímo na 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvu po deseti hodinách selektivního leptání AAO (vlevo) a profil stejné struktury v oblasti zcela odleptaného AAO (vpravo).



**Obrázek 5.49:** SEM analýza povrchu Pt kontaktní plošky horní elektrody mikrosenzoru plynů naprášené na izolační vrstvu  $\text{SiO}_2$  v oblasti 3D nanostrukturované citlivé vrstvy (vlevo) a profil stejné oblasti s patrnou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  podpůrnou strukturou (vpravo).

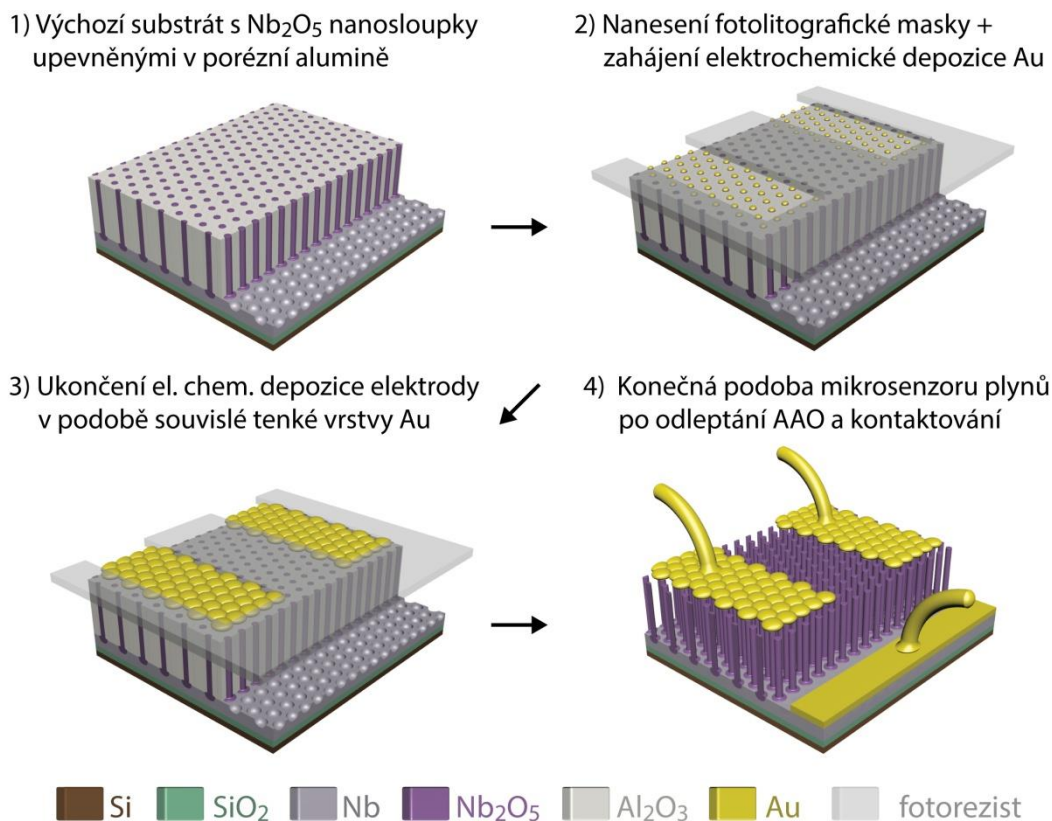




**Obrázek 5.50:** SEM analýza povrchu  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvy mikrosenzoru plynů naprášené v oblasti 3D nanostrukturované citlivé vrstvy (vlevo) a profil stejné oblasti (vpravo).

### 5.3.4 Příprava horní elektrody technikou elektrochemické depozice

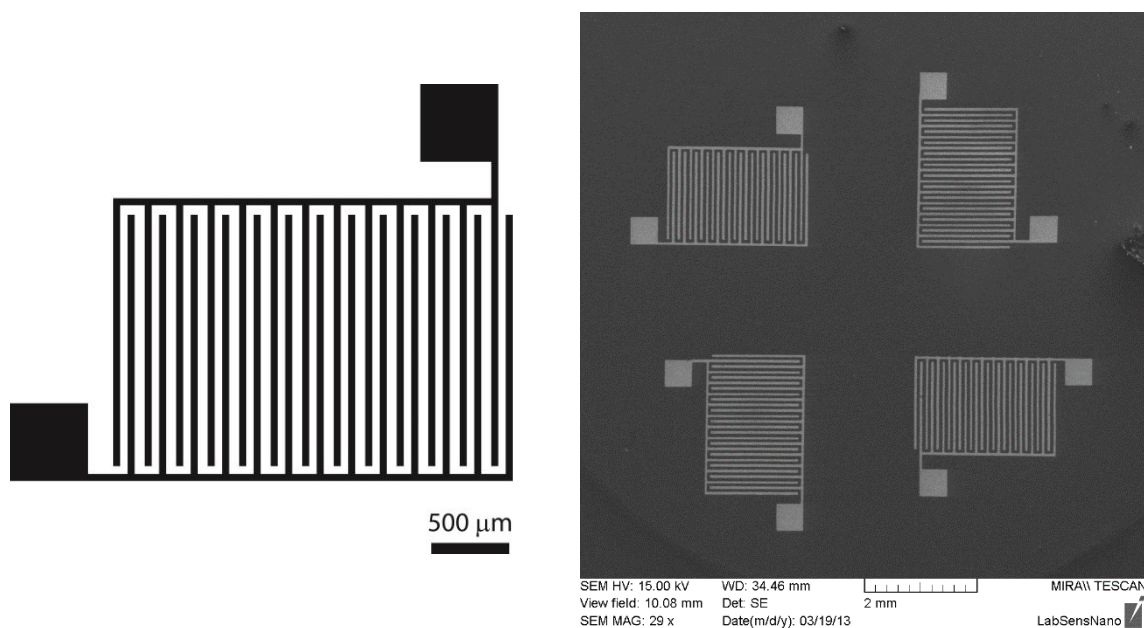
Poslední navrženou variantu mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou představovalo uspořádání s perforovanou horní elektrodou připravenou pomocí techniky elektrochemické depozice Au. Hlavním důvodem pro vytvoření varianty mikrosenzoru plynů s perforovanou horní elektrodou byly výsledky simulací difuze plynů uvedené v kapitole 5.2, které naznačují potenciál tohoto uspořádání pro zvýšení rychlosti výměny molekul plynů v okolí 3D nanostrukturované citlivé vrstvy umístěné pod elektrodou. Schematické znázornění tohoto uspořádání mikrosenzoru plynů s jednotlivými kroky přípravy jeho horní elektrody technikou elektrochemické depozice Au je uvedeno na obrázku 5.51.



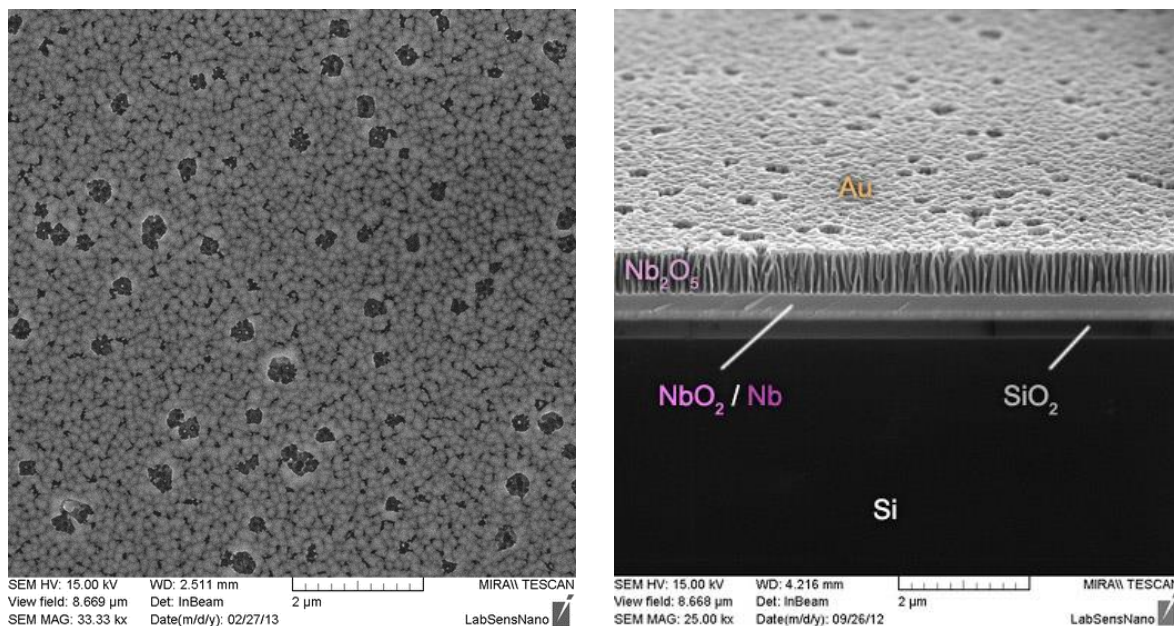
**Obrázek 5.51:** Schematické znázornění uspořádání mikrosenzoru plynů využívajícího 3D nanostrukturovaných citlivých vrstev s perforovanou horní elektrodou (viz konečná podoba 4) s jednotlivými kroky přípravy horní elektrody technikou elektrochemické depozice Au.

V rámci předkládané práce byly u vybraných vzorků na povrchu 3D nanostrukturovaných vrstev postupně připraveny strukturované horní elektrody tvořené tenkou vrstvou elektrochemicky deponovaného Au o tloušťkách od ~20 nm do ~200 nm [141,146]. Pro vytvoření požadované struktury horní elektrody byl nejdříve celý povrch vzorku pokryt vrstvou fotorezistu s otvory umožňujícími na povrchu 3D nanostrukturované citlivé vrstvy  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  elektrochemické nanosení Au do přesně definovaných oblastí. Na obrázku 5.52 (vlevo) je zobrazen použitý motiv původně určený k vytvoření dvou interdigitálních elektrod, kdy každá elektroda byla složena s třinácti navzájem propojených segmentů o šířce 50  $\mu\text{m}$  a délce 2 mm s mezerami 50  $\mu\text{m}$  a ploškou určenou pro následné kontaktování o velikosti 500  $\times$  500  $\mu\text{m}$ . Rozmístění jednotlivých elektrod v rámci připravených funkčních vzorků mikrosenzorů plynů s 3D nanostrukturovanou vrstvou je patrné ze snímku povrchu viz

obrázek 5.52 (vpravo). Po nanesení krycí masky z fotorezistu byl pomocí techniky elektrodepozice Au v neutrální lázni  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  (pH 6,3) o teplotě 50 °C zahájen proces růstu Au tenké vrstvy v podobě Au „nanočepiček“ na odhalených vrcholcích  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanosloupků vyčnívajících z AAO masky. Pro zvýšení homogenity depozice se zahrnutím všech dostupných nanosloupků do depozičního procesu a pro dosažení jemného kroku nukleací s následným růstem deponované vrstvy přes vrcholky nanosloupků, byla využita metoda depozice s pulzní amplitudovou modulací. Jak lze vidět ze SEM analýz povrchu a profilu takto připravené Au horní elektrody uvedených na obrázku 5.53, došlo s postupným růstem jednotlivých zárodků Au „čepiček“ k jejich spojení v souvislou tenkou vrstvu. Na základě získaných poznatků byla v rámci této práce ve spolupráci s Dr. Mozalevem vyvinuta unikátní metoda založená na nanášení přiměřeně tenkých elektrochemicky deponovaných vrstev Au v kombinaci s nedokonale uspořádanou 3D nanostrukturovanou vrstvou, která umožňuje připravit Au vrstvu s určitým počtem děr, které lze následně využít u uvažovaného uspořádání mikrosenzorů plynů jako vstupy a výstupy pro výměnu plynu pod horní elektrodou. Dalším prodloužením procesu elektrochemické depozice Au byly na povrchu AAO připraveny i tlustější a zcela kompaktní vrstvy Au.

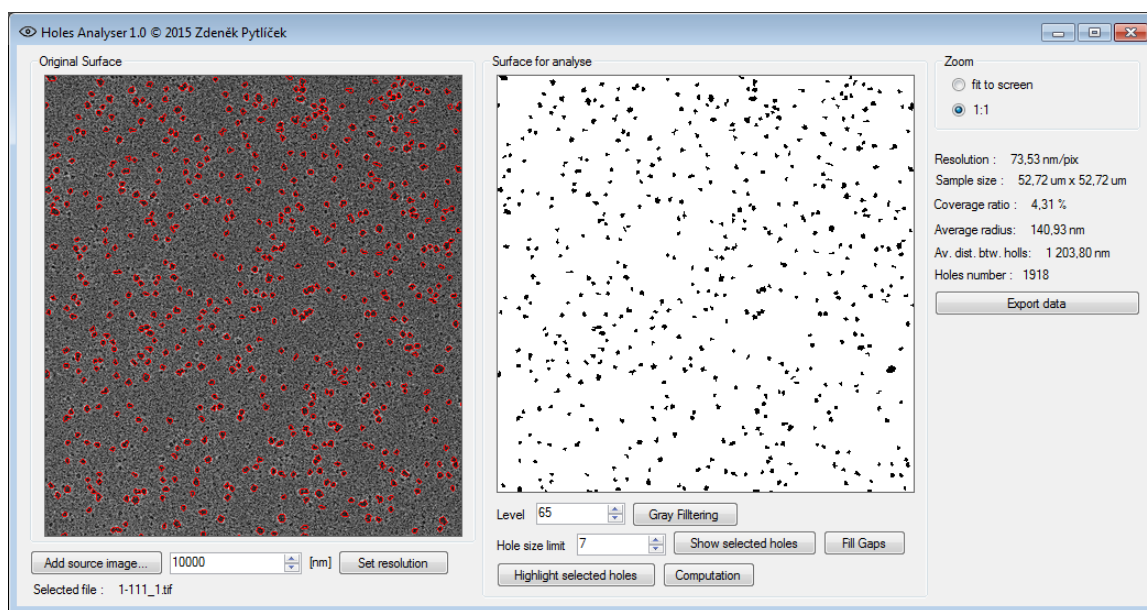


**Obrázek 5.52:** Motiv použitý pro výrobu perforované horní elektrody technikou elektrochemické depozice Au (vlevo) a snímek povrchu funkčního vzorku mikrosenzoru plynů využívajícího 3D nanostrukturované vrstvy z  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  s osmi Au horními elektrodami (vpravo)



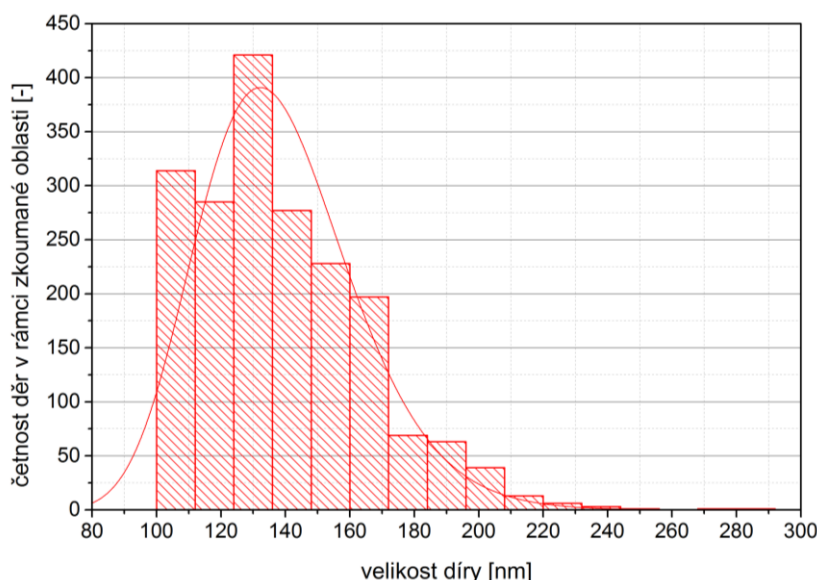
**Obrázek 5.53:** SEM analýza povrchu Au perforované horní elektrody nanesené technikou elektrochemické depozice (vlevo) a profilu 3D nanostrukturované vrstvy Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> s Au perforovanou horní elektrodou po kompletním odleptání AAO (vpravo).

Pro vyhodnocení úrovně perforace Au horní elektrody byl v rámci této práce vytvořen program využívající základní algoritmy pro zpracování obrazových dat napsaný v jazyce C# a sestavený v prostředí Visual Studio 2010 od fy Microsoft Corp. (US). Tato aplikace na základě obrázků ze SEM analýz povrchu elektrody umožňuje kvantitativní zhodnocení perforace vyrobené elektrody. Ukázka vytvořeného programu při analýze vyrobené Au perforované horní elektrody je uvedena na obrázku 5.54. Výsledný histogram odpovídající distribuci děr ve vyrobených Au elektrodách dle jejich průměru je uveden na obrázku 5.55.



**Obrázek 5.54:** Ukázka vytvořeného programu pro vyhodnocení úrovně perforace horní elektrody ze SEM snímku povrchu vyrobené horní elektrody.

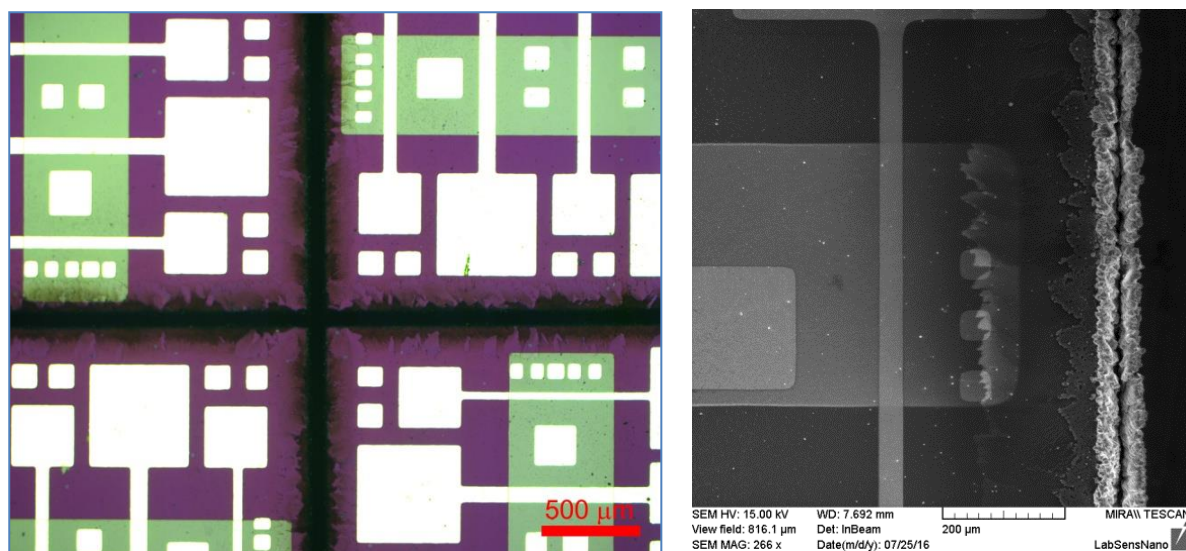




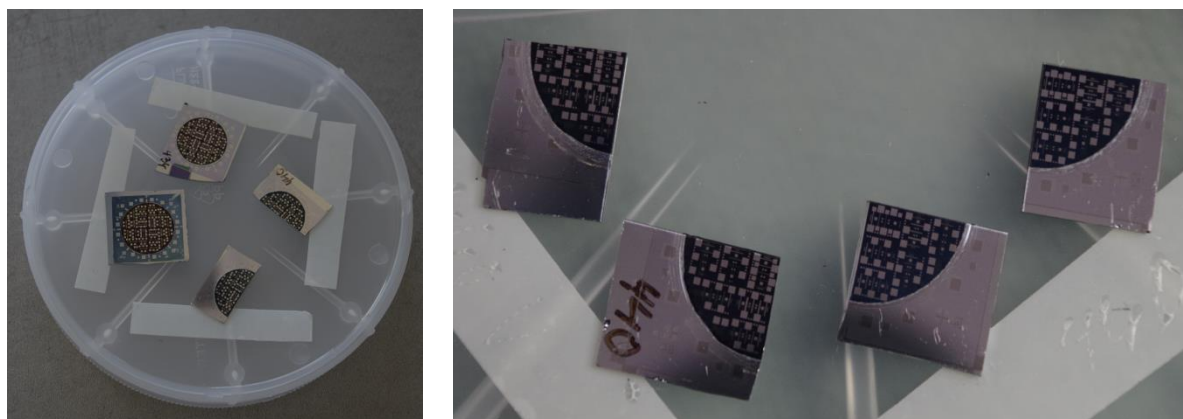
**Obrázek 5.55:** Distribuce děr v Au perforované elektrodě připravené technikou elektrochemické depozice podle jejich průměru změřeného na ploše o velikosti  $53 \times 53 \mu\text{m}$ .

### 5.3.5 Dělení funkčních vzorků mikrosenzorů plynů laserovým paprskem

Po dokončení technologických kroků přípravy horních elektrod a kontaktovacích plošek byly před selektivním odleptáním části AAO masky funkční vzorky narýhovány pomocí laseru AUREL ALS300 na čtvrtiny do hloubky  $\sim 200 \mu\text{m}$  a poté rozlomeny o hranu mikroskopického sklíčka. Snímky kvality vzniklého laserového řezu a čistota okolní 3D nanostruktury je uvedena na obrázku 5.56. Pro zvýšení čistoty povrchu byly vzorky po rozlomení před odleptáním AAO dodatečně čištěny v ultrazvukové čističce. Vzorky byly děleny především za účelem provedení většího množství experimentů v rámci identicky připraveného vzorku 3D nanostrukturované citlivé vrstvy. Hlavním důvodem bylo zamezení ovlivnění chování jednotlivých senzorů proto, že během následných experimentů při charakterizaci vzorků docházelo ke změnám vlastností vyrobených funkčních vzorků senzorů plynů s  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  citlivou vrstvou, a to vlivem nastavení vyšších pracovních teplot většinou nad  $250^\circ\text{C}$ , aplikováním vyšších pracovních napětí a částečně i vlivem dlouhodobé adsorpce molekul detekovaných plynů. Sadu vzorků s horní  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvou a Pt elektrodou před a po rozdělení lze vidět na obrázku 5.57. Následné elektrické charakterizace jednotlivých senzorů umístěných v rámci jednoho substrátu prokázaly, že senzory v bezprostřední blízkosti laserového řezu a senzory s největší vzdáleností od laserového řezu měly identické elektrické parametry a tudíž lze tuto techniku dělení funkčních vzorků považovat za vyhovující.



**Obrázek 5.56:** Výsledky optické analýzy kvality laserového řezu použitého pro dělení substrátu s funkčními vzorky mikrosenzorů plynů s horní  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvou a naprášenými Pt horními elektrodami (vlevo) a SEM analýza po rozlomení a následném ultrazvukovém čištění (vpravo).

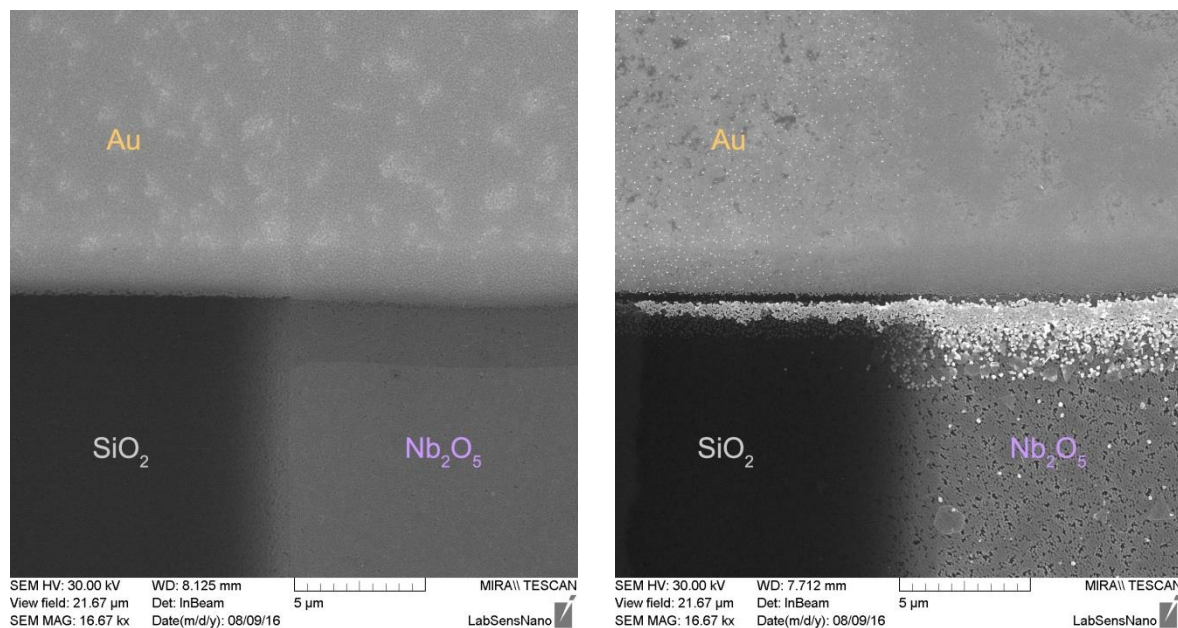


**Obrázek 5.57:** Sada vzorků mikrosenzorů plynů založených na 3D nanostrukturované vrstvě  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  s horní  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvou a Pt elektrodou před (vlevo) a po rozdělení vzorku pomocí laseru (vpravo).

### 5.3.6 Selektivní leptání $\text{Al}_2\text{O}_3$ nanostrukturované masky

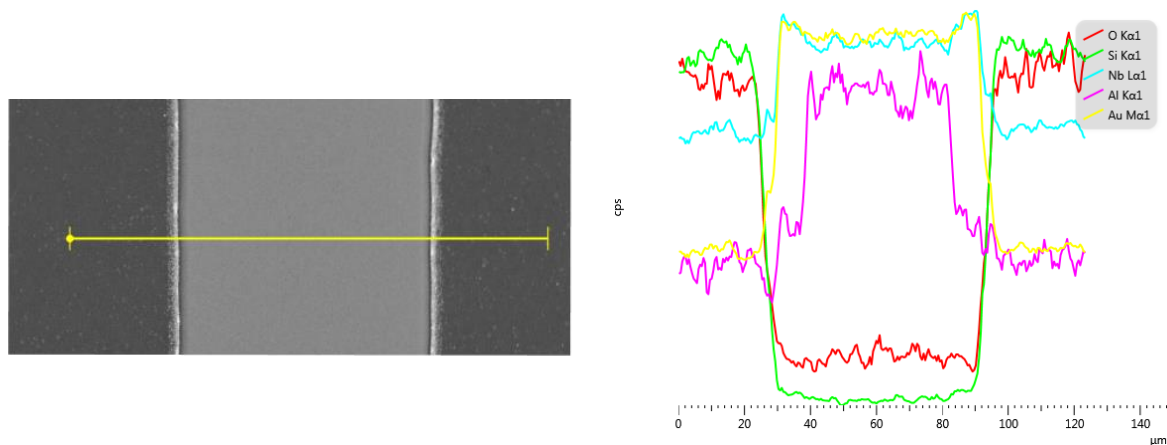
Pro zpřístupnění 3D nanostrukturované citlivé vrstvy nacházející se mezi dvěma vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami byly funkční vzorky mikrosenzorů plynů po rozdělení leptány v  $\text{Al}_2\text{O}_3$  selektivním leptacím roztoku. Postup selektivního leptání  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s přesným složením leptacího roztoku byly podrobně popsány v experimentální části této práce v kapitole 4.2.3. V rámci této kapitoly jsou popsány pouze výsledky dosažené při leptání uspořádání mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturovaných citlivých vrstvách s vrchní izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$  a Au nebo Pt naprášenou horní elektrodou. U funkčních mikrosenzorů plynů s  $\text{NiCr}(10 \text{ nm})/\text{Au}(190 \text{ nm})$  naprášenou horní elektrodou bylo v rámci provedených SEM analýz po leptání objeveno znečištění okolí elektrody krystalky Au, které jsou patrné na obrázku 5.58, kde je zobrazena vybraná oblast mikrosenzoru plynů s Au horní elektrodou před a po leptání AAO.



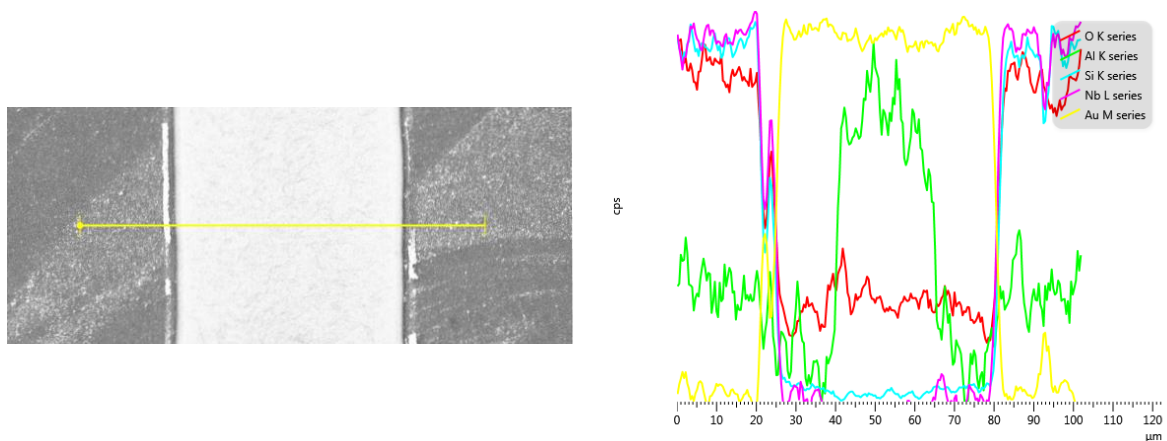


**Obrázek 5.58:** SEM analýza přechodu mezi  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvou a 3D nanostrukturovanou vrstvou v těsné blízkosti naprášené Au horní elektrody před leptání AAO (vlevo) a stejný vzorek po pěti hodinách selektivního leptání AAO (vpravo).

Při aplikaci EDX analýzy pro stanovení složení nově objevené vrstvy u okraje horní elektrody z obrázku 5.59 (vpravo) byla také objevena možnost použití této analýzy pro stanovení úrovně podleptání Au elektrody, která je jinak nedestruktivními optickými metodami nezjistitelná. EDX analýza z obrázku 5.59 ukazuje úroveň podleptání Au elektrody po pěti hodinách leptání AAO a obrázek 5.60 postup podleptání pro stejný vzorek po dalších patnácti hodinách leptání AAO.

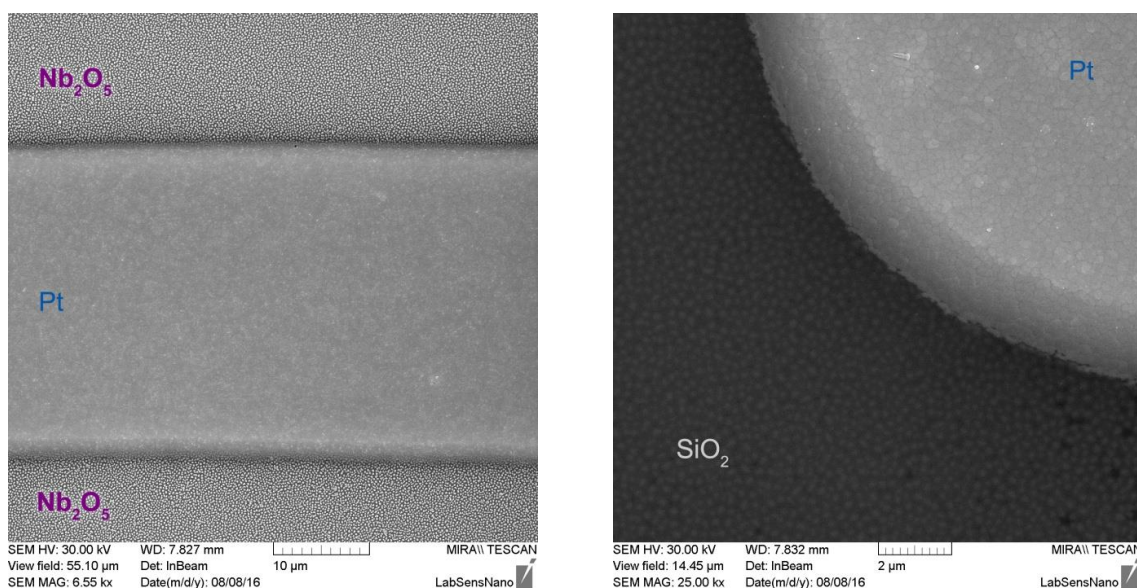


**Obrázek 5.59:** Ukázka EDX liniové analýzy naprášené Au horní elektrody mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou s patrnou úrovní podleptání po pěti hodinách selektivního leptání AAO. Vyznačení analyzované oblasti (vlevo) a naměřený signál (vpravo).



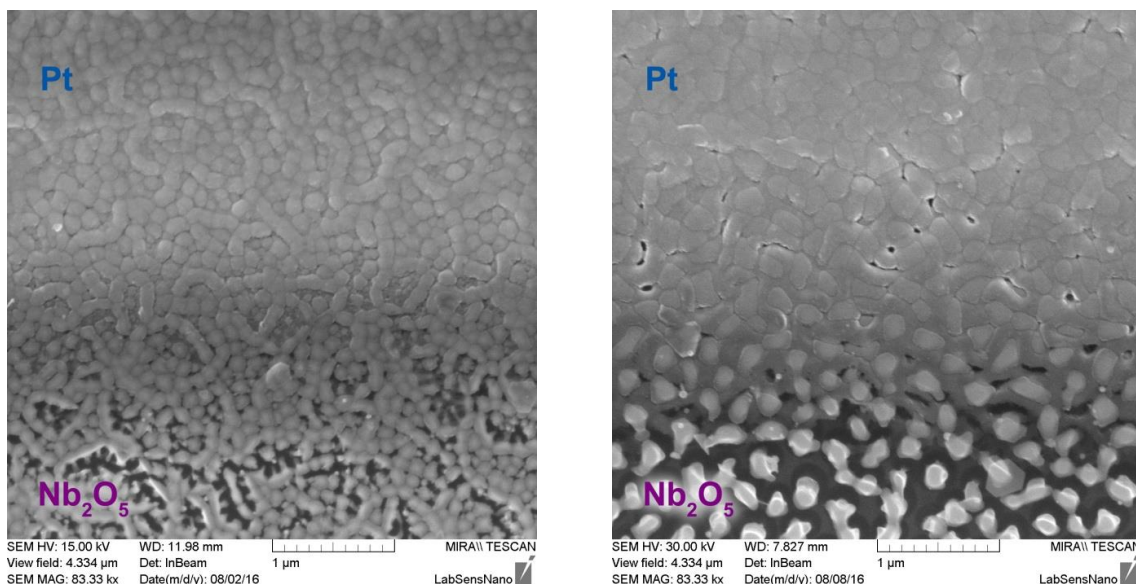
**Obrázek 5.60:** Ukázka EDX liniové analýzy naprášené Au horní elektrody mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou s patrnou úrovní podleptání po dvaceti hodinách selektivního leptání AAO. Vyznačení analyzované oblasti (vlevo) a naměřený signál (vpravo).

Dalšími experimenty bylo zjištěno, že při použití Pt namísto Au jako materiálu horní elektrody mikrosenzoru plynů nežádoucí krystalky vytvořené v důsledku selektivního leptání AAO nevznikly a to ani po leptání AAO trvajícím ~30 h, což lze dobře vidět na SEM snímcích uvedených na obrázku 5.61.



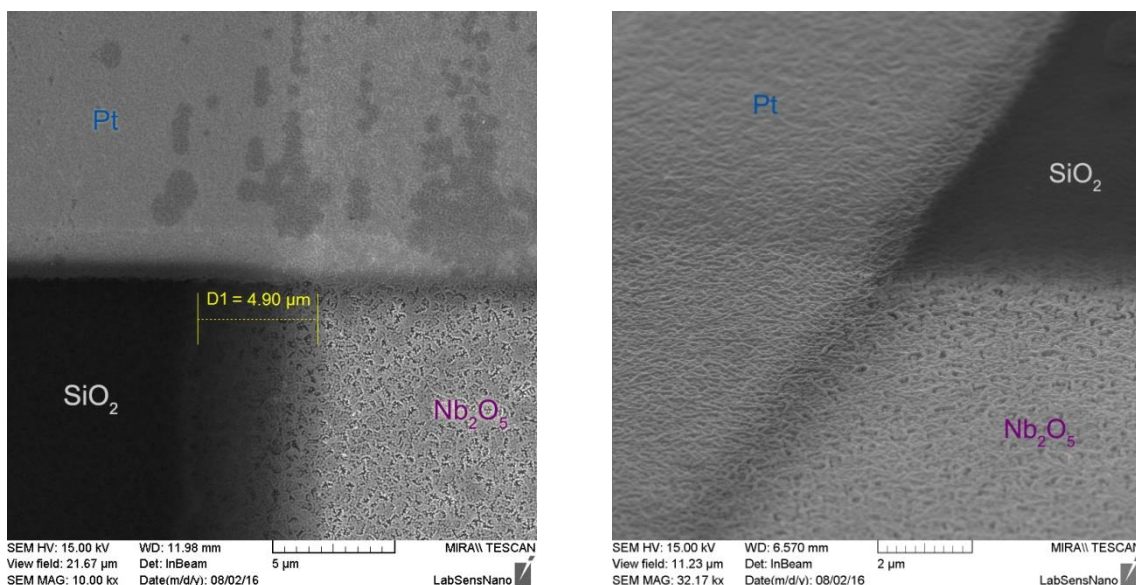
**Obrázek 5.61:** SEM analýza rozhraní 3D nanostrukturované citlivé vrstvy Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a naprášené Pt horní elektrody pro variantu mikrosenzoru plynů s vrchní izolační vrstvou SiO<sub>2</sub> po třiceti hodinách leptání AAO (vlevo) a detail Pt kontaktovací plošky umístěné na povrchu horní SiO<sub>2</sub> izolační vrstvy stejného vzorku (vpravo).

Na obrázku 5.62 jsou uvedeny detailní SEM analýzy rozhraní mezi Pt horní elektrodou složenou z NiCr(10 nm)/Pt(190 nm) a 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou Nb<sub>x</sub>O<sub>x</sub> s dvěma různými šířkami nanosloupků po deseti hodinách selektivního leptání AAO, kde jsou patrné i vzniklé otvory v Pt elektrodě způsobené větší členitostí citlivé vrstvy s širšími sloupečky (vpravo). Bylo zjištěno, že tyto otvory v Pt naprášené tenké vrstvě měly vliv na rychlost a tím i hloubku podleptání horní elektrody.



**Obrázek 5.62:** SEM analýzy rozhraní naprášené Pt horní elektrody a 3D nanostrukturované citlivé vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$  (vlevo) a rozhraní naprášené Pt horní elektrody a 3D nanostrukturované citlivé vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  s větším průměrem sloupků (vpravo). Oba vzorky po deseti hodinách selektivního leptání AAO.

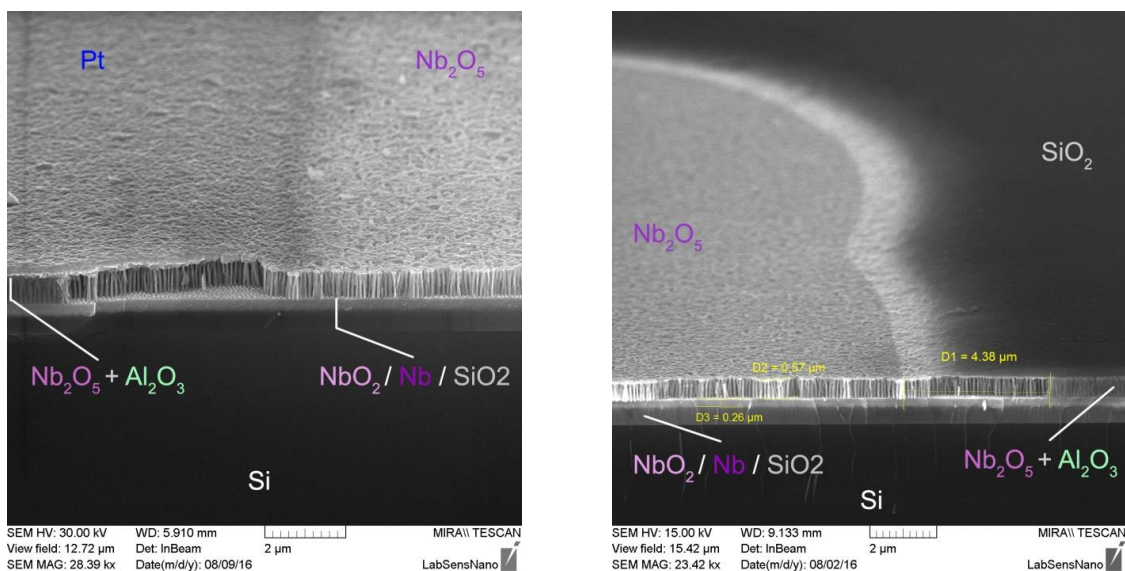
Dále bylo zjištěno, že u použité 300 nm tenké vrchní izolační vrstvy  $\text{SiO}_2$  je možné pomocí SEM analýzy povrchu na podleptaných oblastech pozorovat její transparentnost, čehož lze u vybraných funkčních vzorků následně využít pro stanovení úrovně odleptání AAO. Příklad odečtení míry podleptání  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvy po čtyřech hodinách leptání AAO je uveden na obrázku 5.63 (vlevo) a pro ilustraci potřeby správného úhlu pozorování je uveden stejný vzorek snímáný pod úhlem  $30^\circ$  (vpravo).



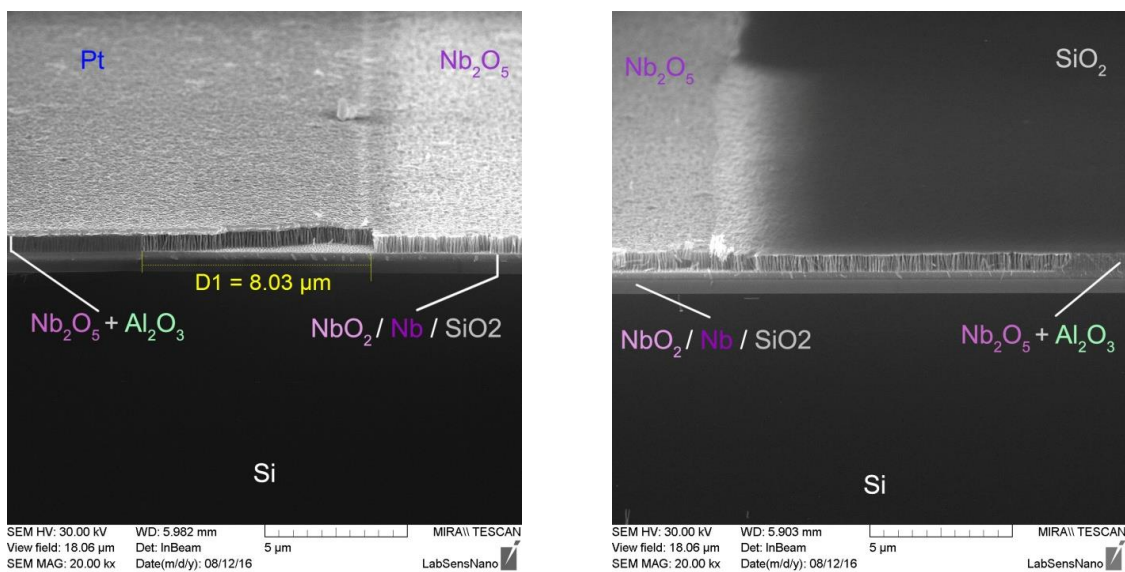
**Obrázek 5.63:** SEM analýza povrchu vyrobeného mikrosenzoru plynů na rozhraní mezi vrchní  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvou a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  odhalenými vrcholky nanosloupků citlivé vrstvy překryté Pt horní elektrodou po čtyřech hodinách selektivního leptání AAO s vyznačením hloubky podleptání  $\text{SiO}_2$  vrstvy (vlevo) a SEM snímek stejného vzorku pořízeného při naklonění pod úhlem  $30^\circ$  (vpravo).



Na obrázcích 5.64 a 5.65 jsou uvedeny postupně SEM analýzy profilů vzorků mikrosenzorů plynů rozlomených v oblasti Pt horní elektrody po čtyřech a osmi hodinách selektivního leptání AAO, které byly použity pro přesné stanovení hloubky podleptání horních naprášených vrstev  $\text{SiO}_2$  v závislosti na použité době leptání. Při porovnání bylo také ověřeno, že rychlost odleptání AAO u Pt horní elektrody a  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvy byla stejná pro oba dva typy naprášených vrstev. Dále bylo na základě uvedených SEM analýz profilu možné potvrdit dobrou odolnost a maskovací schopnost Pt a  $\text{SiO}_2$  horních naprášených vrstev vůči použitému selektivnímu leptadlu AAO.

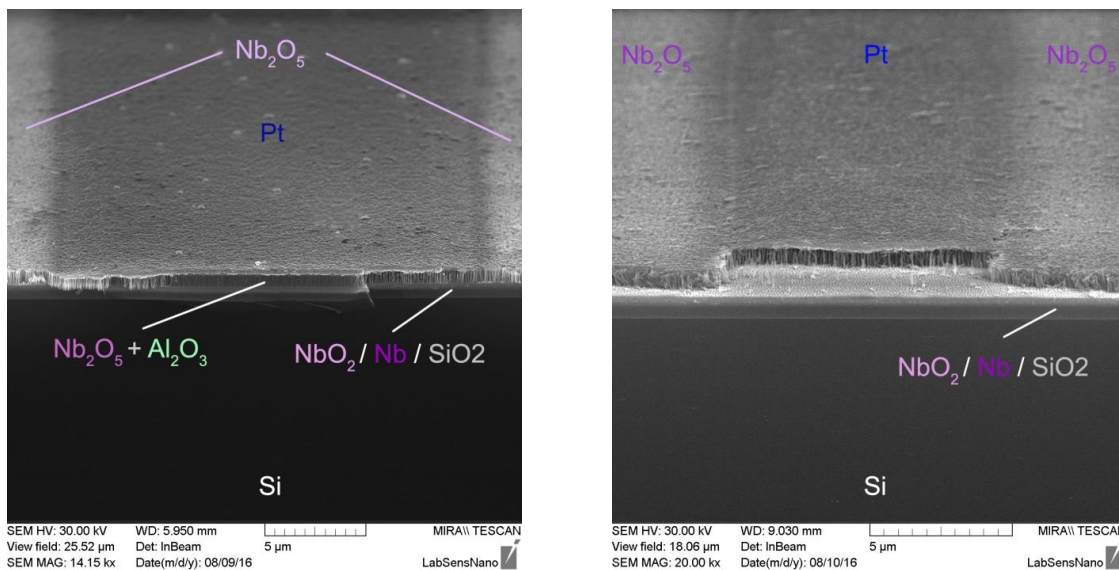


**Obrázek 5.64:** SEM analýza profilu funkčního vzorku mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturované citlivé vrstvě  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  při zjišťování hloubky podleptání Pt horní elektrody (vlevo) a zkoumání hloubky podleptání vrchní izolační vrstvy  $\text{SiO}_2$  (vpravo) po čtyřech hodinách selektivního leptání AAO nanostrukturované masky.



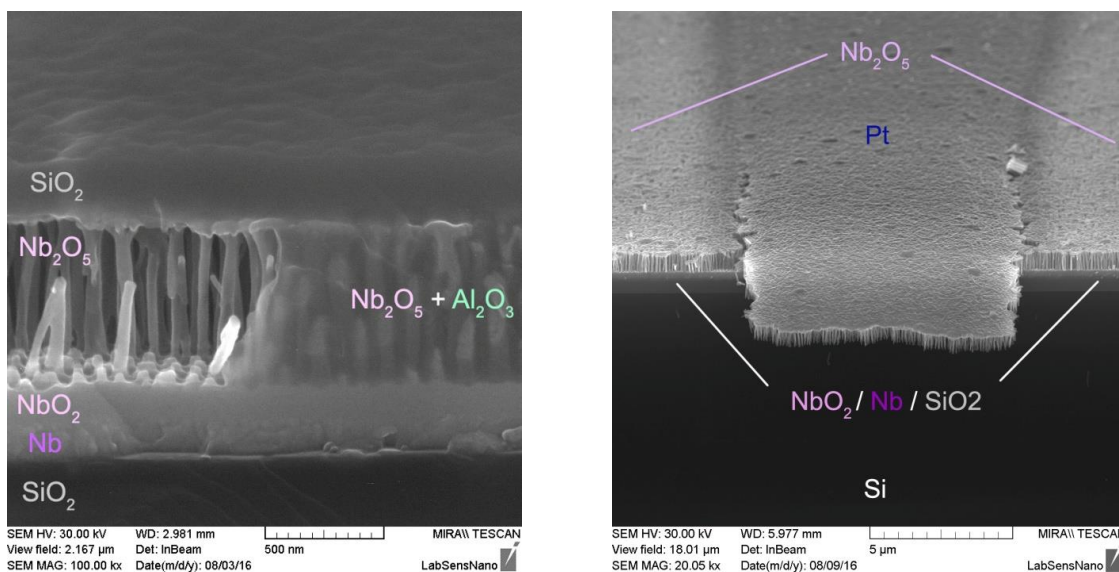
**Obrázek 5.65:** SEM analýza profilu funkčního vzorku mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturované citlivé vrstvě  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  při zjišťování hloubky podleptání Pt horní elektrody (vlevo) a zkoumání hloubky podleptání vrchní izolační vrstvy  $\text{SiO}_2$  (vpravo) po osmi hodinách selektivního leptání AAO nanostrukturované masky.

Různé šířky vytvořených elektrod umožňovaly v závislosti na použité době selektivního leptání připravit buď částečně nebo zcela podleptané horní elektrody, jejichž reprezentativní příklady jsou uvedeny na obrázku 5.66.



**Obrázek 5.66:** SEM analýza profilu částečně podleptané Pt horní elektrody po čtyřech hodinách selektivního leptání AAO (vlevo) a zcela podleptaná Pt horní elektroda po osmi hodinách selektivního leptání AAO (vpravo).

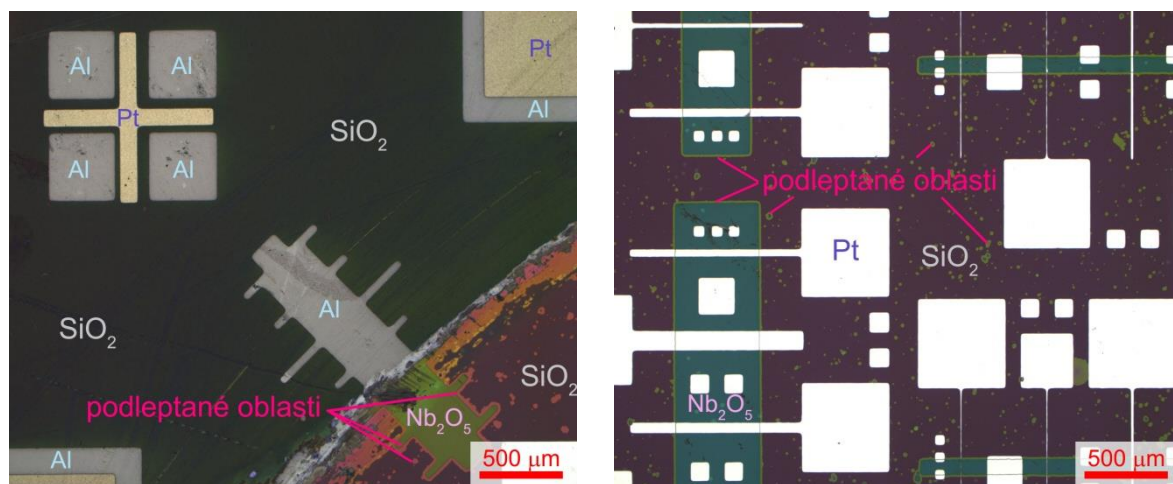
Na obrázku 5.67 (vlevo) je uvedena detailní SEM analýza profilu mikrosenzoru plynů s postupem podleptávání horní izolační vrstvy  $\text{SiO}_2$ , kde lze jasně rozeznat zcela odleptanou část bez zbytků AAO a zcela nedotčenou část AAO podpůrné struktury. Na stejném obrázku (vpravo) je pak uveden SEM snímek s částečně delaminovanou Pt naprášenou horní elektrodou, kde jen z jedné strany upevněné  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanosloupky potvrzují jejich dobrou adhezi k horní Pt elektrodě a to běžně větší než je jejich soudržnost s matiční vrstvou  $\text{Nb}/\text{NbO}_2$ .



**Obrázek 5.67:** Detailní SEM analýza vývoje leptání AAO pod  $\text{SiO}_2$  horní izolační vrstvou (vlevo) a SEM snímek částečně delaminované Pt horní elektrody se stále ukotvenými  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanosloupky (vpravo).

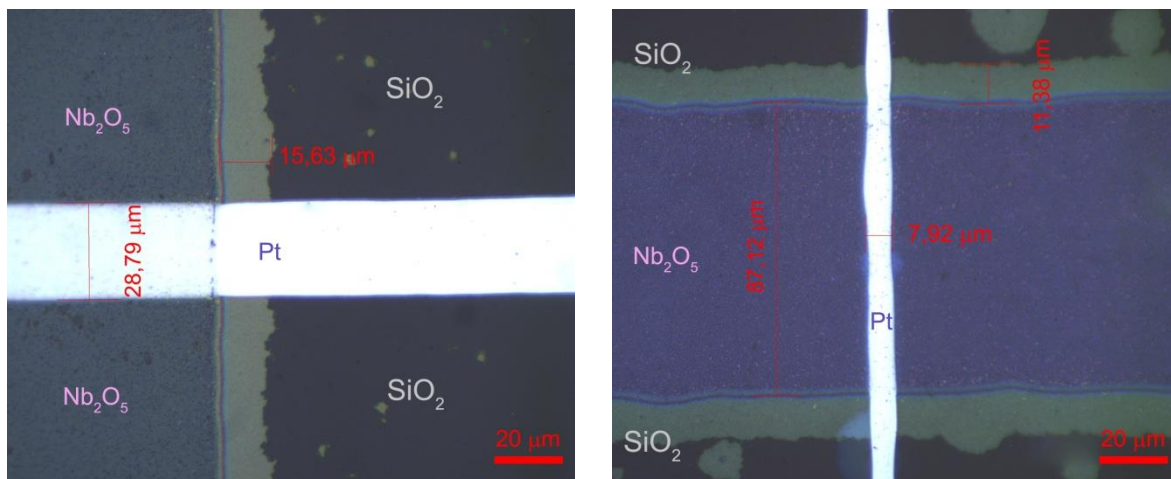


Stejně jako SEM analýza, tak i analýza povrchu pomocí optického mikroskopu umožňovala rychlou kontrolu úrovně podleptání  $\text{SiO}_2$  horní izolační vrstvy. Na snímcích z optického mikroskopu uvedených na obrázku 5.68 lze vidět povrch substrátu s mikrosenzory plynů po osmnácti hodinách selektivního leptání AAO, kde jsou díky různým barvám rozpoznatelné odleptané oblasti na přechodu mezi  $\text{SiO}_2$  horní izolační vrstvou a odhalenou citlivou vrstvou. Na obrázku 5.68 (vpravo) jsou vidět i malé podleptané oblasti mimo toto rozhraní, které vznikly v důsledku poruch v  $\text{SiO}_2$  vrstvě v důsledku nečistot zanesených během předchozích výrobních procesů a nerovnosti anodizovaného povrchu. I když tyto poruchy nemají zásadní vliv na funkčnost mikrosenzoru plynů, tak zavedením čistšího procesu výroby a použitím naprášené vrstvy  $\text{SiO}_2$  o tloušťce větší než 300 nm by bylo možné tyto poruchy v povrchu  $\text{SiO}_2$  vrstvy eliminovat.



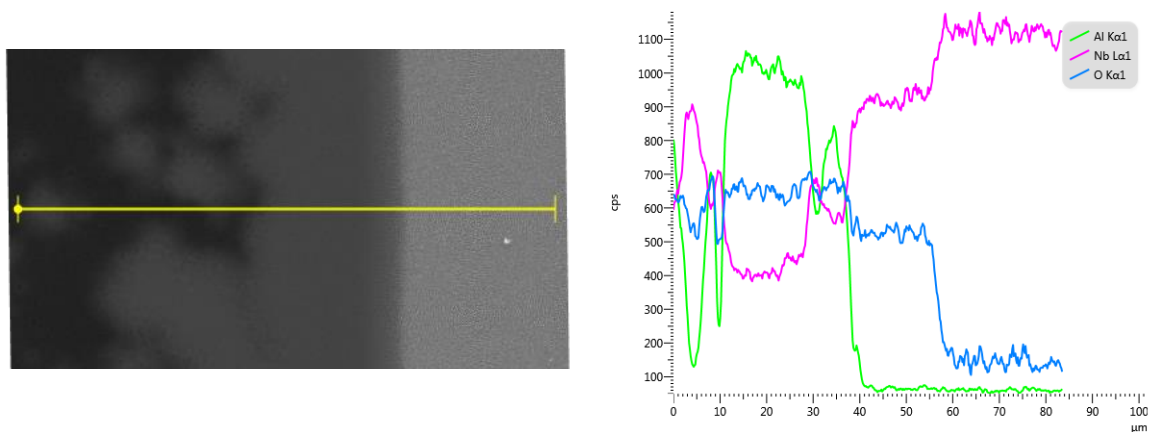
**Obrázek 5.68:** Snímky vybraných částí povrchu substrátu s mikrosenzory plynů založených na 3D nanostrukturovaných vrstvách  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  s dodatečnou izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$  a Pt horní elektrodou po osmnácti hodinách selektivního leptání AAO pořízených pomocí optického mikroskopu s pětinasobným zvětšením. Detail oblasti Pt plošek pro kontaktování spodní elektrody (vlevo) a detail aktivních oblastí citlivé vrstvy s Pt kontaktovacími ploškami napojených na horní elektrody (vpravo).

Příklady odečtení hloubky podleptání pro dva různé vzorky 3D nanostrukturovaných citlivých vrstev  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  pro identickou naprášenou vrstvou  $\text{SiO}_2$  o tloušťce 300 nm po osmnácti hodinách selektivního leptání AAO jsou uvedeny na obrázku 5.69. Na těchto snímcích je patrný rozdíl v hloubce podleptání mezi  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  variantou vrstvy s nanosloupky širokými ~120 nm a  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$  vrstvou s nanosloupky širokými ~55 nm a obou o výšce ~500 nm, kdy hustší síť užších nanosloupků zpomaluje proces podleptávání přibližně 1,4×.



**Obrázek 5.69:** Detail přechodu mezi horní  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvou a 3D nanostrukturovanou vrstvou  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  pořízený pomocí optického mikroskopu se stonásobným zvětšením po osmnácti hodinách selektivního leptání AAO pro variantu vrstvy s  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanosloupky o průměru  $\sim 120$  nm (vlevo) a pro variantu vrstvy s  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanosloupky o průměru  $\sim 55$  nm (vpravo).

Na obrázku 5.70 je uveden výsledek EDX analýzy, na kterém je patrná existence výše zmíněných podleptaných míst v AAO podpůrné struktuře v důsledku defektů v  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvě.



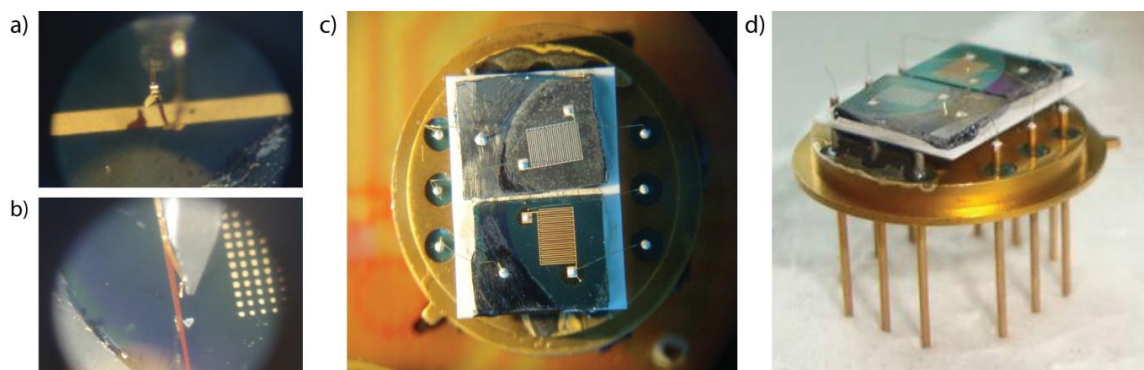
**Obrázek 5.70:** EDX analýza rozhraní mezi  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvou a  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  citlivou vrstvou po dvanácti hodinách selektivního leptání AAO zachycující defekty zbylé AAO struktury umístěné pod  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvou.

Na základě v této kapitole uvedených poznatků lze považovat navrženou strukturu mikrosenzorů plynů založených na 3D nanostrukturovaných vrstvách  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  s dodatečnou izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$  a horní Pt elektrodou za dobře realizovatelnou. Z uvedených SEM analýz je patrné, že pro použité selektivní leptadlo AAO bylo dosaženo lepších výsledků s Pt horní naprášenou elektrodou, u které oproti Au horní elektrodě nedocházelo ke vzniku dodatečných krystalků kovů na jejím okraji. Bylo také možné stanovit přibližnou rychlost podleptávání horních tenkých vrstev nanosených na 3D nanostrukturované citlivé vrstvě  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  maskou, která byla  $\sim 1 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ .

### 5.3.7 Kontaktování a pouzdření funkčních vzorků mikrosenzorů plynů

Posledním krokem při výrobě funkčního vzorku součástky s mikrosenzory plynů založených na 3D nanostrukturovaných vrstvách  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  bylo upevnění křemíkového substrátu s mikrosenzory do pouzdra TO-8 a jejich elektrické propojení na vývody. Součástí pouzdra TO-8 byla vyhřívací platforma sestávající s korundového substrátu a tlustovrstvou technologií natištěného Pt meandru, který umožňuje následný výhřev senzoru až na teplotu 300 °C. Pro přichycení křemíkového substrátu s připravenými mikrosenzory plynů k vyhřívací platformě byl použit tepelně vodivý epoxid EPO TEK® H74 od firmy Epoxy Technology, Inc., (US), který je určen ke spojování mikroelektronických substrátů vystavených nepřetržitě pracovní teplotě do 250 °C a krátkodobě až do 350 °C.

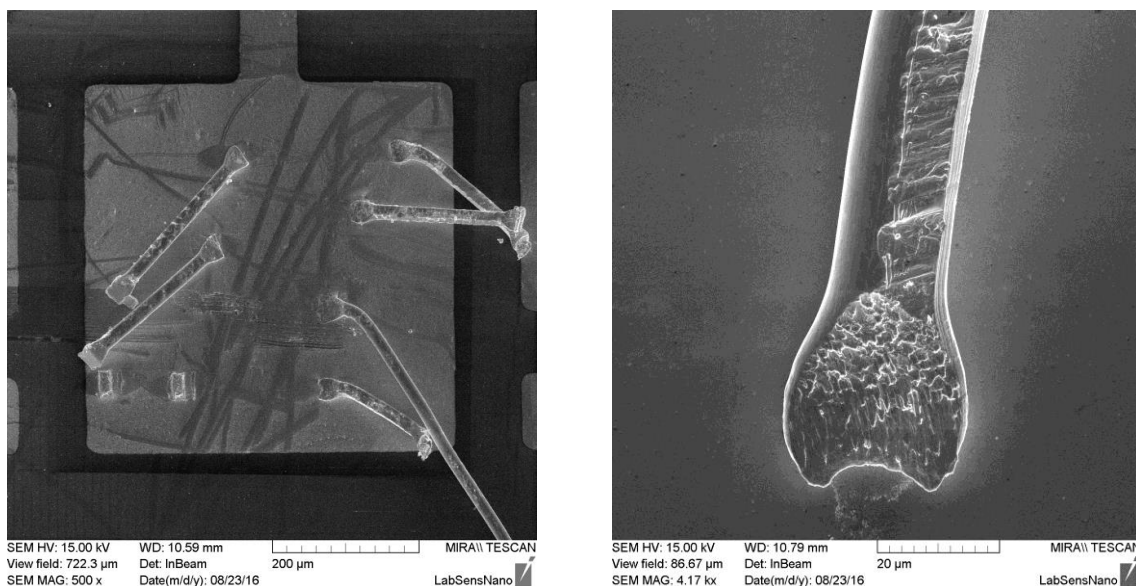
Na obrázku 5.48 a) a b) je uveden vzorek 3D nanostrukturované vrstvy s elektrochemicky deponovanou Au horní elektrodou při pokusu o kontaktování pomocí drátové kontaktovačky. Z obrázku je patrné, že při kontaktování docházelo z důvodu nedostatečné adheze mezi Au kontaktovací ploškou a substrátem k destrukci celé vodivé vrstvy. Proto bylo nutné k propojení kontaktovacích plošek mikrosenzorů s elektrochemicky deponovanou vrstvou Au používat metodu lepení Au nebo Al tenkých drátků pomocí vodivé Ag pasty DGP80 TESM8020 od firmy Sigma-Aldrich Co. LLC., (US), která byla po nanesení sušena v peci při teplotě 150 °C po dobu 45 min. Takto vytvořené elektrické spoje spolehlivě plnily svoji funkci po celou dobu testování tohoto typu mikrosenzoru plynů. Snímky funkčního vzorku součástky se čtyřmi mikrosenzory plynů s elektrochemicky deponovanými Au horními elektrodami po propojení s pouzdrem TO-8 jsou uvedeny na obrázku 5.48 c) a d).



**Obrázek 5.71:** Záznam z pokusu o drátové kontaktování 3D nanostrukturované vrstvy s elektrochemicky nanesenou vrstvou Au pomocí kontaktovací stanice HB16 (a-b) a snímek funkčního vzorku součástky se čtyřmi mikrosenzory plynů založenými na 3D nanostrukturovaných vrstvách v pouzdře TO-8 a propojených pomocí Ag vodivého lepidla (c-d).

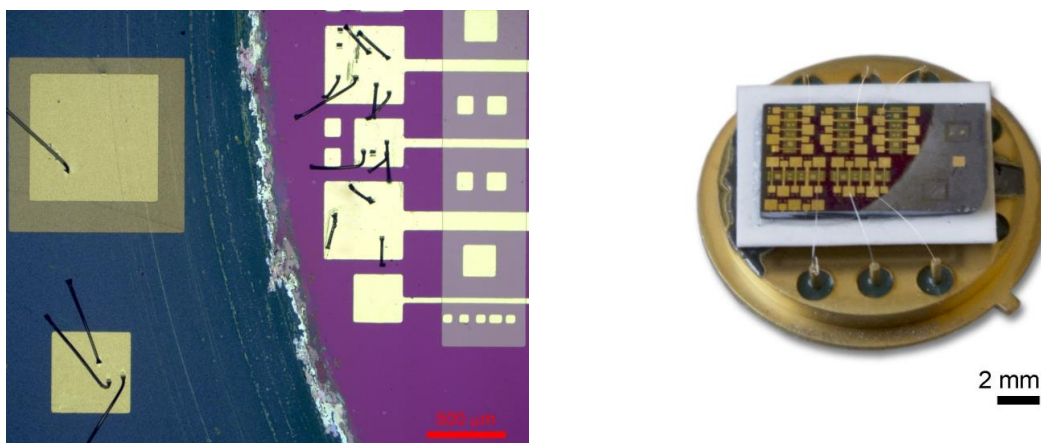
Naproti tomu u vzorků mikrosenzorů plynů s dodatečnou horní izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$  o tloušťce 300 nm bylo drátové kontaktování pomocí kontaktovací stanice HB16 realizovatelné bez viditelného poškození Au nebo Pt kontaktní plošky horní elektrody, což dokazují i SEM snímky z obrázku 5.72. Jednotlivé parametry použité při tomto kontaktování jsou uvedeny v kapitole 4.2.5. Snímek větší oblasti povrchu pro stejný vzorek pořízený na optickém mikroskopu je pak uveden na obrázku 5.73 (vlevo).





**Obrázek 5.72:** SEM snímky testovací Pt kontaktovací plošky funkčního vzorku mikrosenzoru plynů umístěné na 300 nm tenké  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvě překrývající oblast 3D nanostrukturované citlivé vrstvy  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  po úspěšném kontaktování Al drátem o průměru 25  $\mu\text{m}$  na kontaktovací stanici HB16.

Na obrázku 5.73 (vpravo) je uveden snímek funkčního vzorku součástky s šesti připojenými mikrosenzory plynů založenými na 3D nanostrukturované vrstvě  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  s dodatečnou  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvou a Au horní elektrodou. U uvedeného funkčního vzorku součástky mikrosenzorů plynů bylo záměrně vynecháno přímé kontaktování spodní elektrody, které bylo nahrazeno sériovým zapojením dvou mikrosenzorů plynů přes společnou spodní elektrodu.



**Obrázek 5.73:** Snímek substrátu s funkčními vzorky mikrosenzorů plynů založenými na 3D nanostrukturovaných vrstvách  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  s dodatečnou  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvou a Pt horní elektrodou po testu kontaktování Al drátkem o průměru 25  $\mu\text{m}$  pořízený na optickém mikroskopu (vlevo) a snímek funkčních vzorků mikrosenzorů stejného typu senzoru s Au horní elektrodou po integraci do pouzdra TO-8 (vpravo).

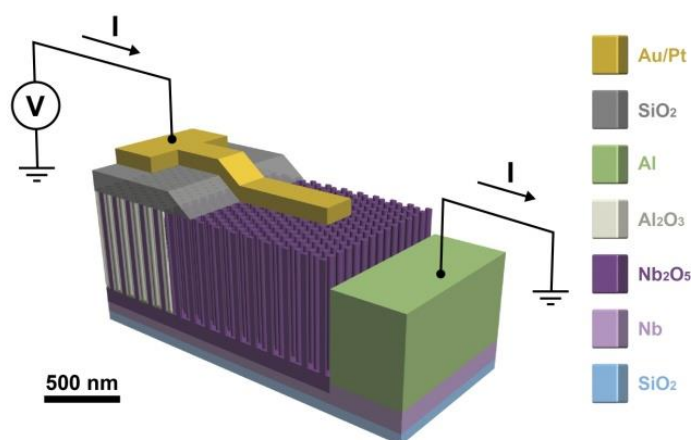
Na základě provedených testů byla ověřena dobrá mechanická odolnost navrženého uspořádání mikrosenzorů plynů založených na 3D nanostrukturovaných citlivých vrstvách polovodivých oxidů s dodatečnou izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$ , která umožňuje bezproblémové

kontaktování tohoto typu uspořádání standardním drátovým kontaktováním. Naproti tomu bylo prokázáno, že uspořádání s horní elektrodou vytvořenou pomocí elektrochemicky deponované tenké vrstvy Au není pro metodu drátového kontaktování vhodné, a proto byla pro tuto konfiguraci úspěšně ověřena možnost kontaktování pomocí Ag vodivého lepidla.

#### 5.4 Elektrické vlastnosti funkčních vzorků mikrosenzorů plynů

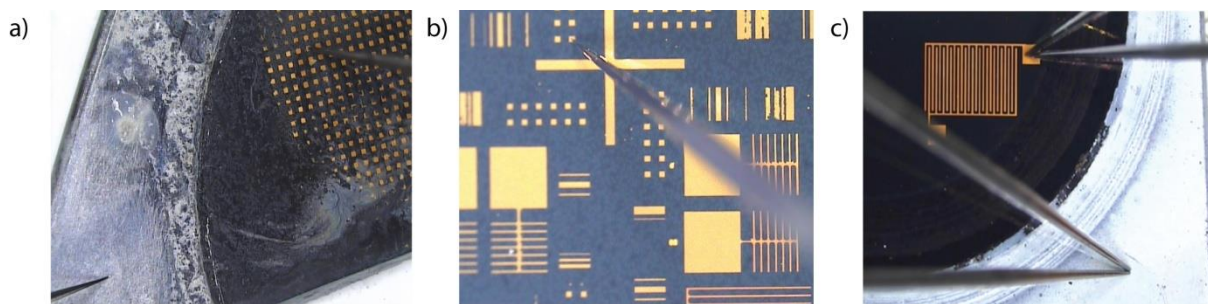
V této kapitole jsou uvedeny reprezentativní výsledky provedených základních elektrických charakterizací vyrobených funkčních vzorků v předkládané práci zkoumaných uspořádání mikrosenzorů plynů založených na 3D nanostrukturovaných polovodivých oxidech. Elektrické charakterizace zde slouží ke zhodnocení kvality a použitelnosti vyrobených součástek a také ke stanovení pracovního bodu v podobě použitého měřicího napětí a bezpečné pracovní teploty během následné charakterizace detekčních schopností na vybrané plyny. Nejprve byly změřeny základní ampérvoltové charakteristiky, kdy byl na hrotovém zařízení CASCADE M150 pro nastavovaný bezpečný rozsah napětí, tedy takový, při kterém nedocházelo k destrukci struktury v důsledku elektrického průrazu (běžně od -3,5 V do 3,5 V), měřen elektrický proud tekoucí testovací strukturou. Dále byl u vybraných funkčních vzorků studován vliv teploty na změnu ampérvoltové charakteristiky a elektrickou odolnost struktury. Díky získaným charakteristikám bylo možné experimentálně stanovit šířku zakázaného pásu energií připravených Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanosloupků, která byla následně porovnána s teoretickou hodnotou získanou pomocí simulací založených na DFT. V závěru této kapitoly jsou uvedeny výsledky dielektrické charakterizace zkoumaných mikrosenzorů plynů získané pomocí precisního LCR analyzátoru připojeného k hrotovému zařízení, na jejichž základě byl odvozen i náhradní elektrický model vyrobené součástky.

Na obrázku 5.74 je uvedeno schematické znázornění typického elektrického zapojení používaného pro všechny testované funkční vzorky mikrosenzorů plynů, kdy spodní elektroda tvořená dvojvrstvou Nb/Al představovala společnou zem, zatímco na horní Pt nebo Au elektrodu bylo přiváděno kladné nebo záporné elektrické napětí. Ukázku kontaktování vyrobených struktur mikrosenzorů plynů založených na 3D nanostrukturovaných polovodivých oxidech pomocí hrotového zařízení CASCADE M150 lze pak vidět na obrázku 5.75.



**Obrázek 5.74:** Schematické znázornění typického elektrického zapojení mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturovaných vrstvách polovodivých oxidů kovů s vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami.

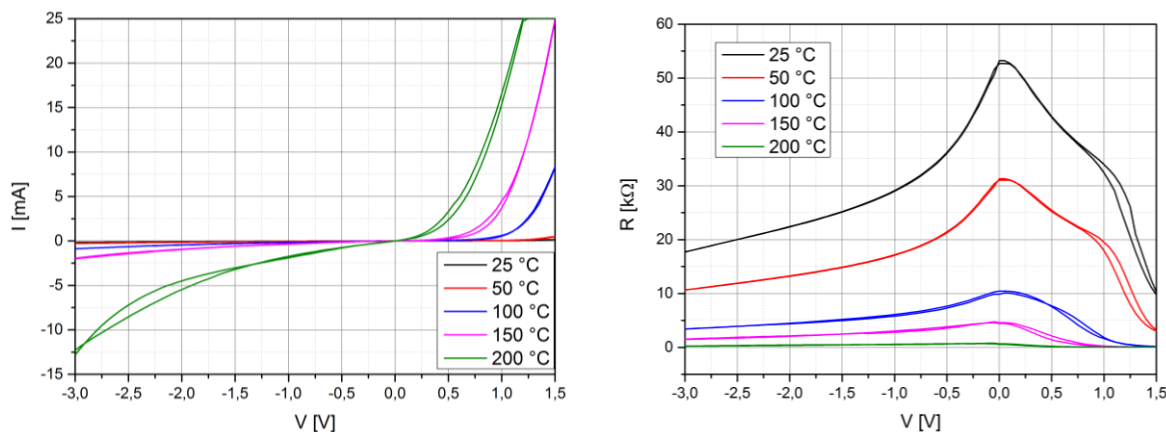




**Obrázek 5.75:** Ukázka kontaktování při elektrických charakterizacích vyrobených struktur mikrosenzorů plynů založených na 3D nanostrukturovaných polovodičových oxidech kovů provedených na hrotovém zařízení CASCADE M150, kde je zobrazeno připojení a) testovací struktury s elektrochemicky deponovaným zlatem, b) testovací struktury s naprašovanou tenkou vrstvou Au a c) struktury s funkčními vzorky mikrosenzorů plynů s elektrochemicky deponovanou Au elektrodou.

#### 5.4.1 Ampérvoltové charakteristiky

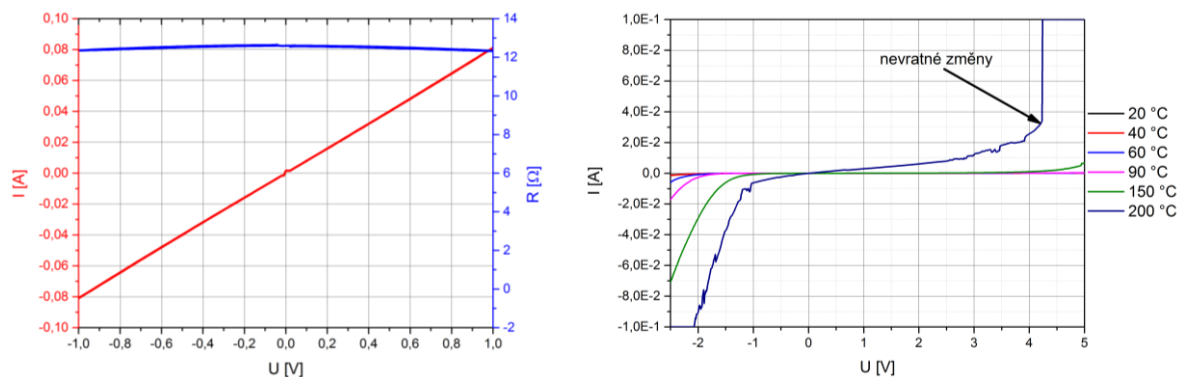
Typické ampérvoltové charakteristiky a odpovídající závislost rezistivity na napětí naměřené pro 3D nanostrukturované citlivé vrstvy  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  použité u mikrosenzorů plynů s vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami jsou uvedeny na obrázku 5.76. Naměřené charakteristiky lze přirovnat k charakteristikám polovodičových diod, což lze zdůvodnit vznikem Schottkyho bariéry na rozhraní mezi  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  polovodičnými sloupky a Au nebo Pt horní elektrodou. Na uvedených ampérvoltových charakteristikách lze vidět i značnou závislost velikosti této Schottkyho bariéry na pracovní teplotě.



**Obrázek 5.76:** Typické ampérvoltové charakteristiky naměřené pro 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvu  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  použité u mikrosenzorů plynů s naprašovanou Au horní elektrodou při pracovních teplotách v rozsahu od 25 do 200 °C (vlevo) a jím odpovídající závislost rezistivity citlivé vrstvy na napětí (vpravo).

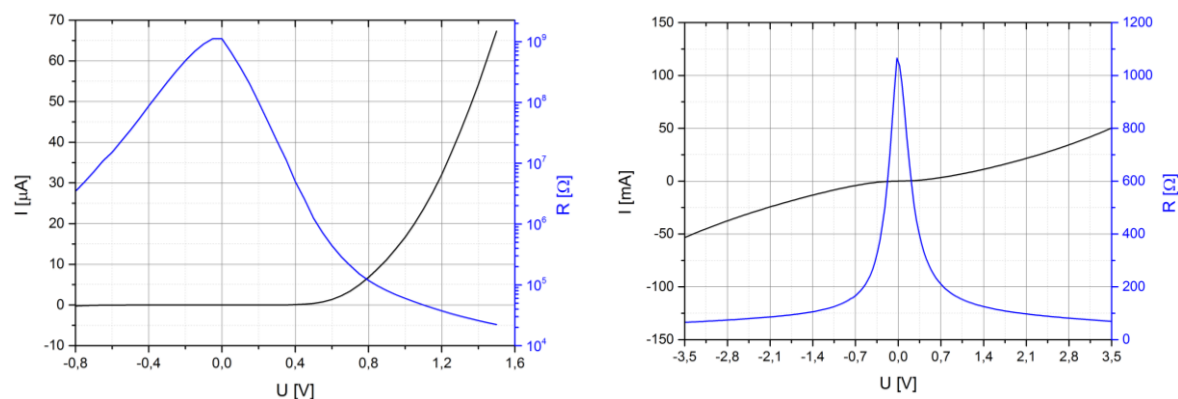
Na obrázku 5.77 (vlevo) je uvedena ampérvoltová charakteristika a jí odpovídající změna rezistivity pro vzájemné propojení dvou Au kontaktovacích plošek umístěných na vnější vrstvě při anodizacích nezpracovaného Al, která potvrzuje dobrou vodivost tohoto kontaktu připojeného na spodní Nb elektrodu u mikrosenzoru plynů s vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami. Běžně se tato hodnota rezistivity pohybovala v rozsahu od ~2 do ~13  $\Omega$  a představovala zanedbatelnou hodnotu v porovnání s celkovou rezistivitou mikrosenzoru plynů. Na obrázku 5.77 (vpravo) je uveden příklad nevratného poškození

polovodivé citlivé vrstvy tvořené 3D nanostrukturovanou vrstvou  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  v důsledku překročení bezpečného pracovního napětí při zvýšené pracovní teplotě.



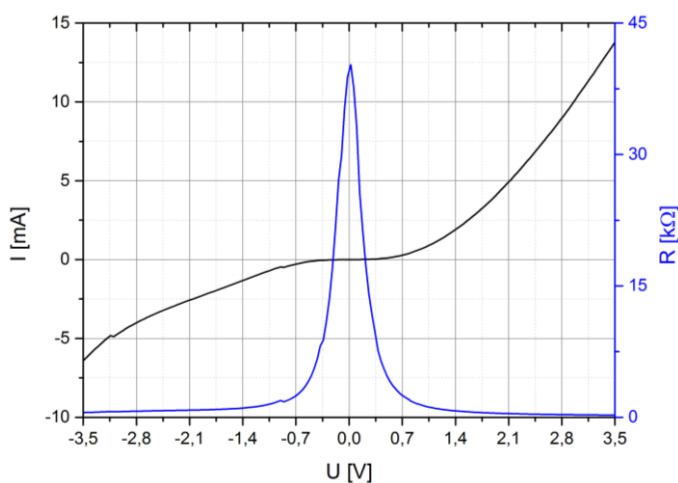
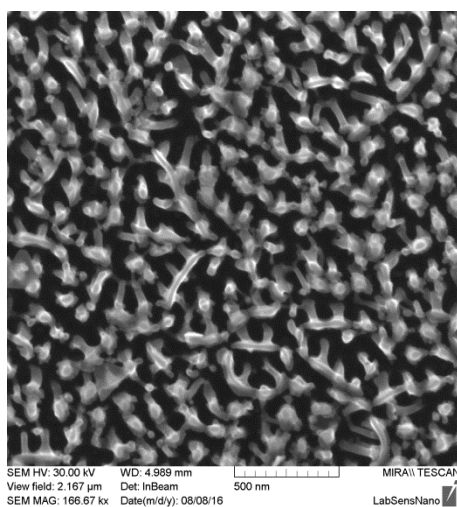
**Obrázek 5.77:** Typická závislost proudu a rezistivity na napětí naměřená mezi dvěma Au kontakty umístěnými v rámci nezpracované okrajové vrstvy Al, která je napojené na spodní elektrodou mikrosenzoru plynů (vlevo) a ukázka ampérvoltových charakteristik demonstrující nevratné poškození 3D nanostrukturované citlivé vrstvy u senzoru s naprášenou Au horní elektrodou (vpravo).

Stejné ampérvoltové charakteristiky byly naměřeny i pro mikrosenzory plynů založených na 3D nanostrukturovaných vrstvách  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  s elektrochemicky deponovanou tenkou vrstvou tvořící Au horní elektrodu, která je zobrazena na obrázku 5.78 (vlevo). Na stejném obrázku (vpravo) je pak zobrazena ampérvoltová charakteristika a odpovídající závislost rezistivity pro stejný typ senzoru s naprášenou horní elektrodou, ale oproti standardně v práci používané tloušťce adhezní vrstvy NiCr ( $\sim 5$  nm) s tlustější vrstvou ( $\sim 50$  nm). Tato ampérvoltová charakteristika byla oproti typickému průběhu naměřeného u vyrobených funkčních vzorků symetrická vůči nulovému potenciálu, což naznačuje vznik dokonalého ohmického kontaktu mezi horní i spodní elektrodou a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanosloupky. V tomto případě tedy byla měřena pouze rezistivita nanosloupků, která byla při porovnání se senzorem se Schottkyho bariérou řádově až  $10\,000\times$  nižší.

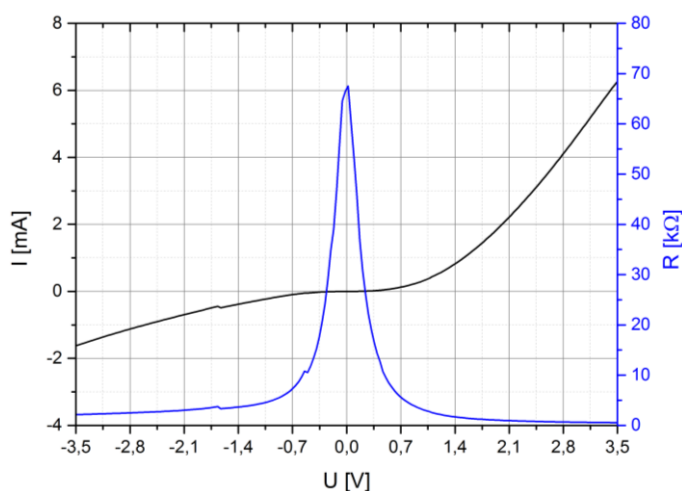
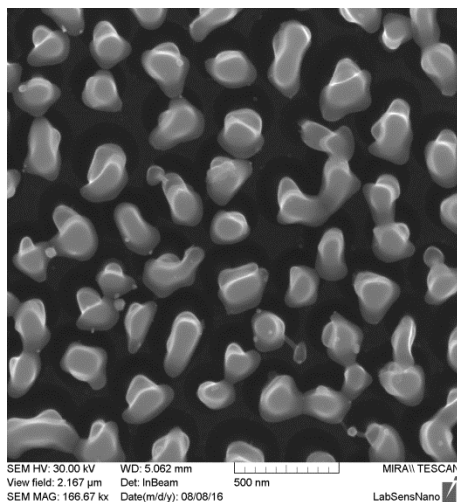


**Obrázek 5.78:** Závislosti rezistivity a proudu na napětí 3D nanostrukturované citlivé vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mikrosenzoru plynů s: elektrochemicky deponovanou Au horní elektrodou (vlevo) a s naprášenou horní elektrodou složenou z dvojvrstvy NiCr( $\sim 50$  nm)/Au( $\sim 150$  nm) (vpravo), které byly naměřeny při atmosferických podmínkách a laboratorní teplotě 25 °C.

Na obrázcích 5.79 až 5.81 jsou pro srovnání zobrazeny ampérvoltové charakteristiky a jim odpovídající rezistivita pro různé typy 3D nanostrukturovaných vrstev  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  využitých pro přípravu funkčních vzorků mikrosenzorů plynů s dodatečnou izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$  a naprášenou Pt horní elektrodou. Na obrázku 5.80 a 5.81 lze pak vidět rozdíl naměřené rezistivity u dvou vzorků 3D nanostrukturované citlivé vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  připravené v rámci jednoho substrátu, který byl rozdělen na dvě poloviny a bezprostředně po reanodizaci před dalšími technologickými kroky různě žíhán, a to po dobu 5 h při teplotě  $550^\circ\text{C}$  na vzduchu nebo za stejných podmínek ve vakuu  $\sim 10^{-5}\text{ Pa}$ . Vzorek, který byl žíhán na vzduchu a dosahoval tím díky vyššímu obsahu kyslíku lepší stechiometrie materiálu  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , měl vyšší rezistivitu v porovnání se vzorkem žíháným ve vakuu, z čehož lze na základě teoretických poznatků uvedených v kapitole 2.4.2 predikovat i lepší detekční vlastnosti této struktury.

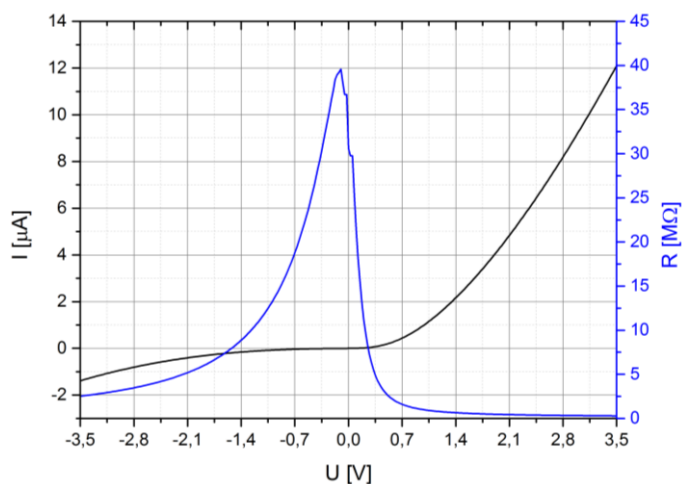
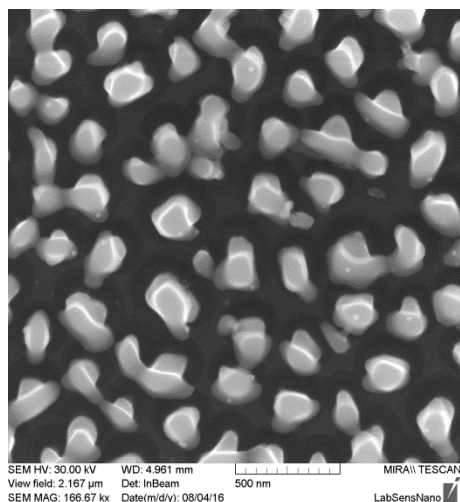


**Obrázek 5.79:** SEM snímek povrchu 3D nanostrukturované citlivé vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$  použité pro výrobu mikrosenzoru plynů s dodatečnou izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$  a platinovou horní elektrodou (vlevo) a její ampérvoltová charakteristika a závislost rezistivity na napětí naměřená při atmosferických podmínkách laboratoře a laboratorní teplotě  $25^\circ\text{C}$  (vpravo).



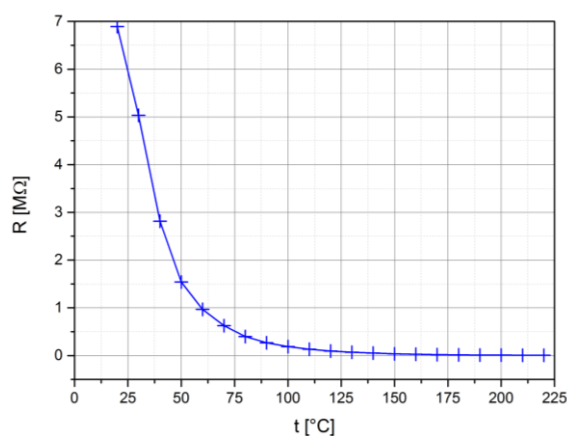
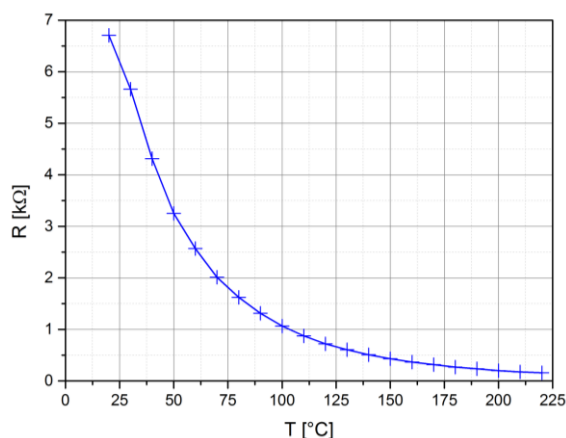
**Obrázek 5.80:** SEM snímek povrchu 3D nanostrukturované citlivé vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  použité pro výrobu mikrosenzoru plynů s dodatečnou izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$  a platinovou horní elektrodou žíháné 5 h

ve vakuu při teplotě 550 °C (vlevo) a její ampérvoltová charakteristika a závislost rezistivity na napětí naměřená při atmosferických podmínkách laboratoře a laboratorní teplotě 25 °C (vpravo).



**Obrázek 5.81:** SEM snímek povrchu 3D nanostrukturované citlivé vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  použité pro výrobu mikrosenzoru plynů s dodatečnou izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$  a platinovou horní elektrodou žíhané 5 h na vzduchu při teplotě 550 °C (vlevo) a její ampérvoltová charakteristika a závislost rezistivity na napětí naměřená při atmosferických podmínkách laboratoře a laboratorní teplotě 25 °C (vpravo).

Provedením ampérvoltových charakterizací pro různé teploty byla zjištěna i míra závislosti rezistivity citlivé vrstvy na pracovní teplotě, kterou lze vidět na obrázku 5.82. Z této závislosti rezistivity na teplotě vyplývá požadavek na co nejpřesnější monitorování nastavené pracovní teploty citlivé vrstvy během detekce, což je pro polovodivé senzory plynů a jejich princip funkce běžný požadavek.



**Obrázek 5.82:** Závislost rezistivity 3D nanostrukturované citlivé vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na teplotě naměřená pro mikrosenzor plynů s dodatečnou izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$  a Pt horní elektrodou vystaveného syntetickému vzduchu a nastaveném pracovním bodu 0,5 V pro vzorek žíhaný 5 h při teplotě 550 °C ve vakuu (vlevo) a na vzduchu (vpravo).



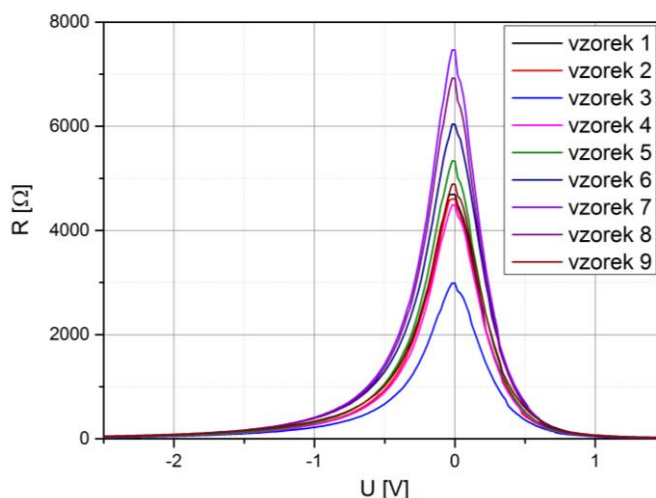
Dále byly ampérvoltové charakteristiky využity pro stanovení míry reprodukovatelnosti vyráběných funkčních vzorků mikrosenzorů plynů založených na 3D nanostrukturovaných vrstvách polovodivých oxidů kovů připravovaných pomocí technologie anodické oxidace kovů. Na základě závislosti rezistivity citlivé vrstvy naměřené v rámci jednoho substrátu pro devět různých mikrosenzorů plynů a po přepočtení její hodnoty na elektrodu o jednotné ploše  $1 \text{ mm}^2$ , která je vynesena v grafu na obrázku 5.83, byla pomocí statistické analýzy dat určena směrodatná odchylka pro devět vybraných vzorků dle rovnice

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad [-], \quad (5.1)$$

kde  $n$  odpovídá počtu vzorků,  $x_i$  je porovnávaná hodnota parametru vzorku a  $\bar{x}$  je aritmetický průměr parametrů pro všechny vzorky, a jejíž hodnota v okolí nulového potenciálu je  $\sigma = 1189,59 \, \Omega$ . Následně bylo možné stanovit hodnotu variačního koeficientu dle známého vztahu

$$var = \frac{\sigma \cdot 100}{\bar{x}} \quad [\%]. \quad (5.2)$$

Pro statistický soubor zde uvedených devíti naměřených průběhů rezistivity odpovídal vypočtený variační koeficient hodnotě 23,75 %.



**Obrázek 5.83:** Variace naměřené rezistivity v závislosti na napětí pro devět elektrod umístěných v rámci jednoho substrátu s připravenou 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  s dodatečnou izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$  a Pt horní elektrodou přepočtenou na jednotnou plochu elektrody  $1 \text{ mm}^2$ .

V této kapitole uvedené ampérvoltové charakteristiky jsou vhodné jak pro stanovení pracovního bodu senzoru, tak naleznou uplatnění i jako rychlý nástroj ke zhodnocení vlastností vyráběných nanostrukturovaných vrstev, pro ověření kvality elektrického propojení horní elektrody s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou, ověření kvality izolační vrstvy a kvality kontaktování. Na základě naměřených ampérvoltových charakteristik bylo pro vyráběné funkční vzorky mikrosenzorů plynů stanoveno bezpečné pracovní napětí pro následné charakterizace detekčních schopností a to  $U_P = +1 \text{ V}$ .



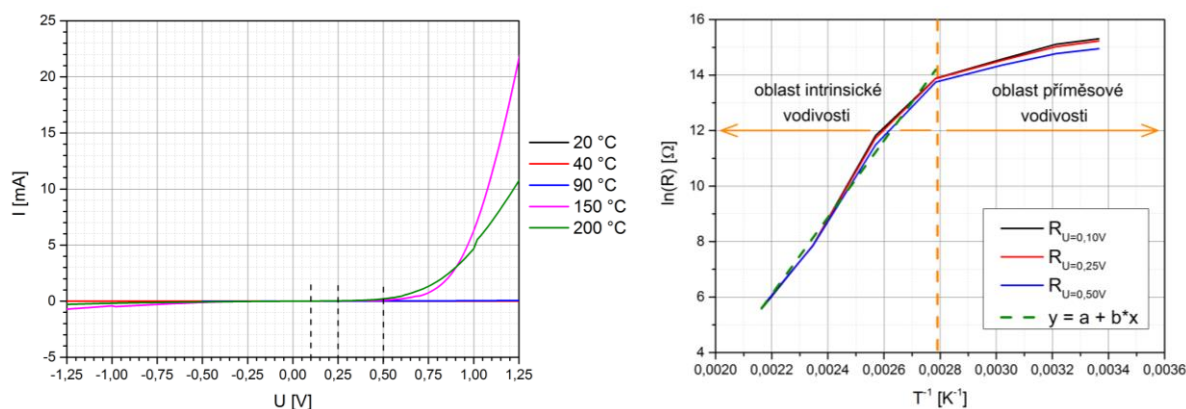
#### 5.4.2 Experimentální stanovení šířky zakázaného pásu energií Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanosloupků

Zatím co ampérvoltové a impedanční charakterizace použité v předkládané práci umožňují zkoumání základních elektrických vlastností, tak teplotní spektroskopické metody založené na tepelném vybuzení nosičů náboje umožňují odhalit vlivy příměsí a získat tak detailnější představu o uplatněných transportních mechanismech. Obecně pásová struktura odpovídá přípustným energetickým stavům všech elektronů v pevných krystalických látkách. S pásovou strukturou úzce souvisí i elektrická vodivost jednotlivých látek. Pro teplotní závislost rezistivity čistého (intrinsického) polovodiče se běžně udává vztah

$$\rho(T) = B(T) \exp \frac{E_g}{2 \cdot k_B \cdot T} \quad [\Omega \cdot m], \quad (5.3)$$

kde  $E_g$  odpovídá šířce zakázaného pásu a funkce  $B(T)$  představuje změnu pohyblivosti nosičů náboje v závislosti na teplotě [135,136]. Pro stanovení šířky zakázaného pásu energií s dostatečnou přesností lze aproximovat  $B(T) \approx \text{konstante}$ . Díky tomu je možné stanovit hodnotu  $E_g$  změřením závislosti rezistivity vzorku na teplotě. Nevýhodou této metody je, že i malé množství nečistot v polovodiči může mít velký vliv na vodivost. Toto je sice žádoucí při návrhu mnoha polovodičových součástek, ale komplikuje to stanovení (intrinsické) šířky zakázaného pásu zkoumaného polovodiče. Vliv těchto nečistot lze minimalizovat charakterizací při dostatečně vysokých teplotách, kdy jsou všechny nečistoty v polovodiči plně ionizovány a jejich příspěvek k vodivosti se změnou teploty dále nemění.

Pro výpočet šířky zakázaného pásu energií vyrobené 3D nanovrstvy Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> byly použity ampérvoltové charakteristiky naměřené pro různé pracovní teploty (viz obrázek 5.84 vlevo). Na tomto obrázku jsou také vyznačeny body (0,1 V; 0,25 V; 0,5 V), ve kterých byly odečteny hodnoty sloužící k vyjádření závislosti rezistivity na teplotě  $\ln(R)=f(T^{-1})$ , uvedené na obrázku 5.84 (vpravo). V grafu na obrázku 5.84 (vpravo) lze dále vidět dvě oblasti zahrnující různé původy vodivosti ve zkoumaném polovodivém materiálu. Pro stanovení konstant umožňujících výpočet šířky zakázaného pásu energií bylo na tomto průběhu  $\ln(R)=f(T^{-1})$  v oblasti vyšších teplot, kde jsou dle teoretických předpokladů všechny příměsi již ionizovány a mění se pouze vlastní vodivost polovodiče, provedeno proložení lineární regresí. Odečtené konstanty pro jednotlivá napětí a jím odpovídající hodnoty  $E_g$  jsou pak uvedeny v tabulce 5.2.



**Obrázek 5.84:** Ampérvoltové charakteristiky 3D nanostrukturované vrstvy Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pro různé teploty naměřené pro napětí v rozsahu (-1,25 ÷ 1,25) V (vlevo) a odpovídající závislost  $\ln(R)=f(T^{-1})$  v rozsahu teplot (20 ÷ 200) °C (vpravo).

**Tabulka 5.2:** Konstanty získané po lineárním proložení závislosti rezistivity ( $\ln(R)$ ) 3D nanostrukturovaných vrstev  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na teplotě ( $T^{-1}$ ) pro jednotlivá napětí a tomu odpovídající vypočtená šířka zakázaného pásu energií  $E_g$ .

U	a	b	spolehlivost R	$E_g = 2 \cdot b \cdot k_B$
[V]	[ $\Omega$ ]	[ $\Omega \cdot K$ ]	[-]	[eV]
0,1	-24,39	13860,23	0,984	2,389
0,25	-24,07	13722,96	0,984	2,365
0,5	-23,46	13438,21	0,989	2,316

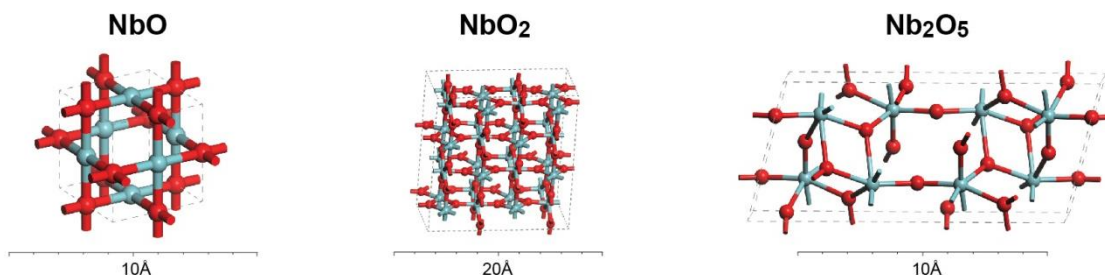
$T = 300 \text{ K}$

Experimentálně zjištěná šířka zakázaného pásu dovolených energií vyrobených 3D nanostrukturovaných vrstev  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  je  $(2,36 \pm 0,05) \text{ eV}$ , což koresponduje nejen s polovodičovým charakterem materiálu, ale i s hodnotami  $E_g$  uváděnými v dostupné vědecké literatuře, které se pro  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  materiál pohybují v rozmezí  $(2,05 \div 3,5) \text{ eV}$  [116,129,132,133]. Zjištěná velikost šířky zakázaného pásu energií vyrobené nanostrukturované vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  vzhledem v této práci používané pracovní teplotě do  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  tak vyhovuje i teoretickému předpokladu potřebnému pro dobré fungování senzoru plynů uvedenému v podkapitole 2.4.6. Získaná data mohou posloužit pro vylepšování technologických procesů výroby pro dosažení požadovaných vlastností vyráběných součástek a pro zkoumání vlivu nečistot v souvislosti s energetickými hladinami, nebo jako další parametr nezbytný pro vytvoření komplexních modelů zkoumaného typu mikrosenzoru plynů zahrnujícího změnu vodivosti v závislosti na množství adsorbovaného plynu.

#### 5.4.3 Teoretické stanovení pásové struktury nanostrukturovaných oxidů niobu

V této kapitole je porovnána hodnota šířky zakázaného pásu dovolených energií ( $E_g$ ) vyrobených 3D nanostrukturovaných vrstev  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  experimentálně stanovená na základě ampérvoltových charakteristik ve spojení s teplotními spektroskopickými metodami z předchozí kapitoly a hodnota  $E_g$  získaná pomocí nástrojů určených k simulacím v chemii a materiálových vědách popsanych v podkapitole 4.1.2. Zde aplikovaná metoda DFT je kromě získání šířky zakázaných pásů energií u vybraných oxidů niobu použita také pro získání dalších materiálových parametrů jako je detailní podoba jednotlivých energetických pásů a odpovídající hustoty stavů (DOS).

Pro simulaci modelů primitivních buněk  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  krystalů byly použity parametry odpovídající mřížkovým parametrům získaným Dr. Mozalevem na základě XRD analýzy vzorků 3D nanostrukturovaných vrstev, které jsou použity i v předkládané práci [116]. Mřížkové parametry pro modely vybraných krystalických struktur  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  pak byly získány podle čísla „COD ID“ z volně dostupné databáze Crystallography Open Database (<http://www.crystallography.net>). Na základě těchto mřížkových parametrů byly sestaveny odpovídající modely primitivních krystalografických buněk, které jsou uvedeny na obrázku 5.85.

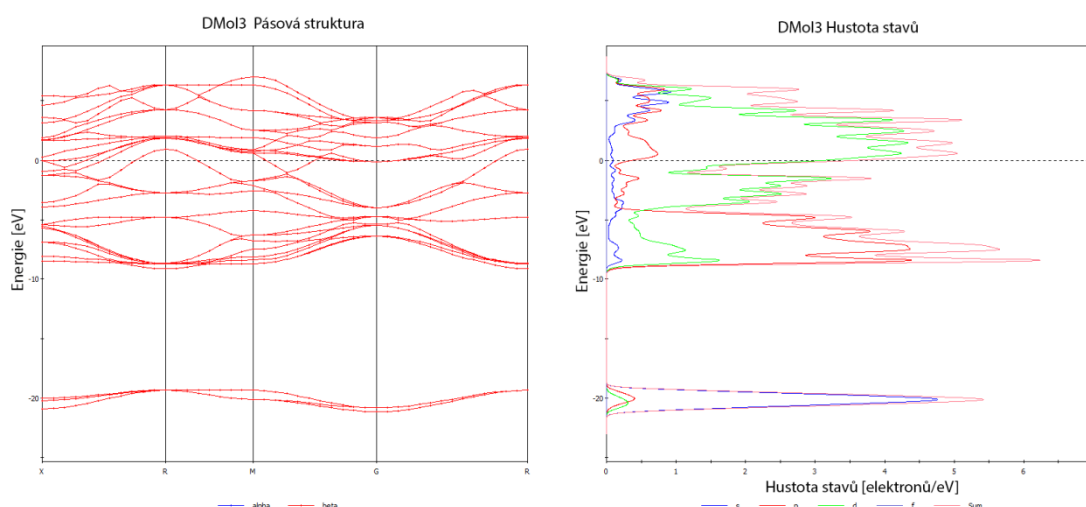


**Obrázek 5.85:** Modely primitivních krystalografických buněk NbO (vlevo), NbO<sub>2</sub> (uprostřed) a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (vpravo).

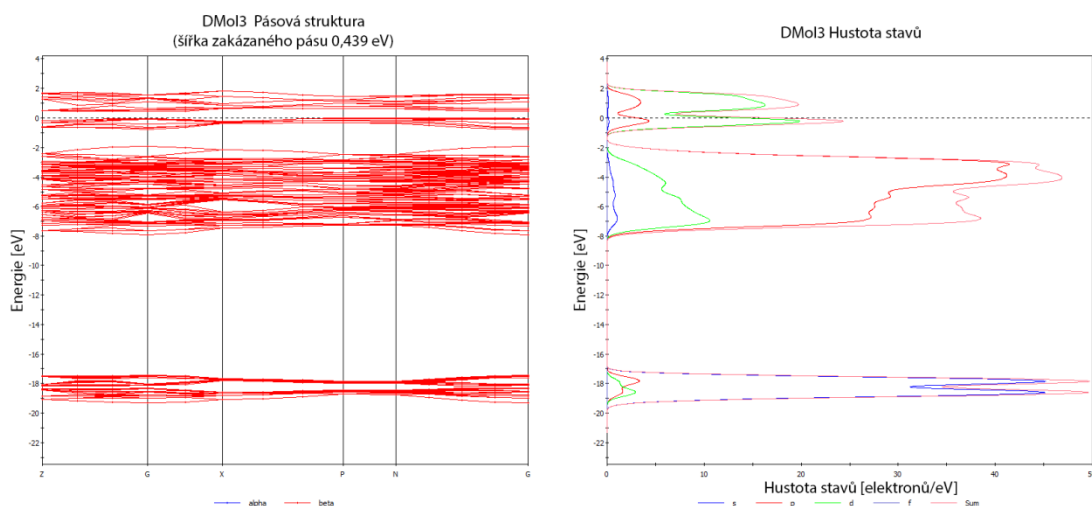
Uvedené modely primitivních krystalografických buněk byly dále použity pro simulaci jednotlivých energetických pásů a DOS pomocí DMol3 DFT algoritmu v simulačním programu Material Studio v7.0. Mřížkové parametry a šířky zakázaného pásu energií založené na výsledcích simulací pro tyto vybrané oxidy niobu jsou shrnuty v tabulce 5.3. Další výstupy DMol3 DFT simulací pro NbO, NbO<sub>2</sub> a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> struktury jsou postupně uvedeny na obrázcích 5.86 až 5.88, kde vlevo jsou pásové struktury dovolených energií s vyznačenou Fermiho hladinou a vpravo je uvedena odpovídající hustota stavů.

**Tabulka 5.3:** Mřížkové parametry vybraných Nb<sub>x</sub>O<sub>x</sub> krystalů získané z uvedených literárních zdrojů a odpovídající šířky zakázaného pásu energií odvozených na základě DMol<sup>3</sup> DFT simulací.

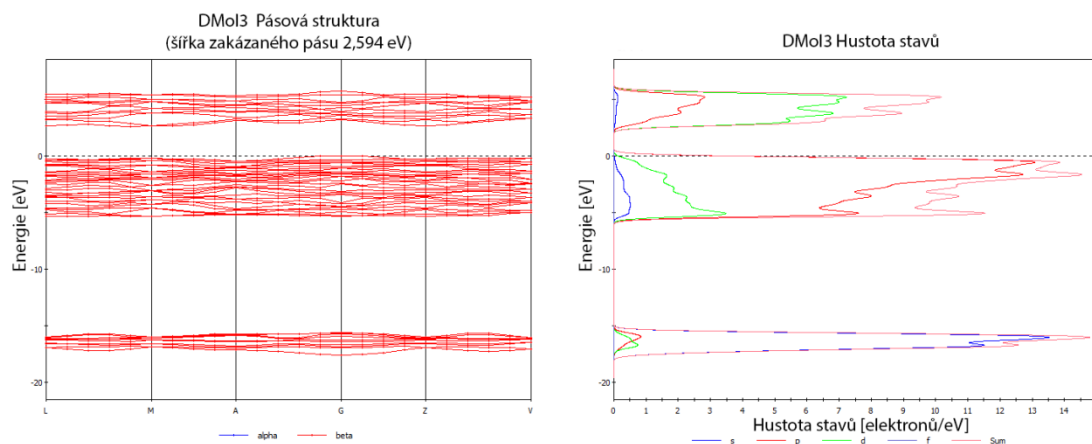
Chem. značka	COD ID	Typ mřížky	Mřížkové parametry		Eg [eV]	Ref.
			Délka [Å]	Úhel [°]		
NbO	1531802	Ortorombická	a = 3,936 b = 6,153 c = 3,656	α = 90 β = 90 γ = 90	-	[113]
NbO <sub>2</sub>	1520791	Tatragonální	a = 13,698 b = 13,698 c = 5,976	α = 90 β = 90 γ = 90	0,439	[114]
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1528678	Monoklinická-C	a = 12,730 b = 5,560 c = 4,880	α = 90 β = 90 γ = 105,05	2,594	[115,116]



**Obrázek 5.86:** Výsledky DMol<sup>3</sup> DFT simulace NbO krystalu. Pásová struktura dovolených energií s vyznačenou Fermiho hladinou (vlevo) a hustota stavů (vpravo).



**Obrázek 5.87:** Výsledky DMol<sup>3</sup> DFT simulace NbO<sub>2</sub> krystalu. Pásová struktura dovolených energií s vyznačenou Fermiho hladinou (vlevo) a hustota stavů (vpravo).



**Obrázek 5.88:** Výsledky DMol<sup>3</sup> DFT simulace Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> krystalu. Pásová struktura dovolených energií s vyznačenou Fermiho hladinou (vlevo) a hustota stavů (vpravo).

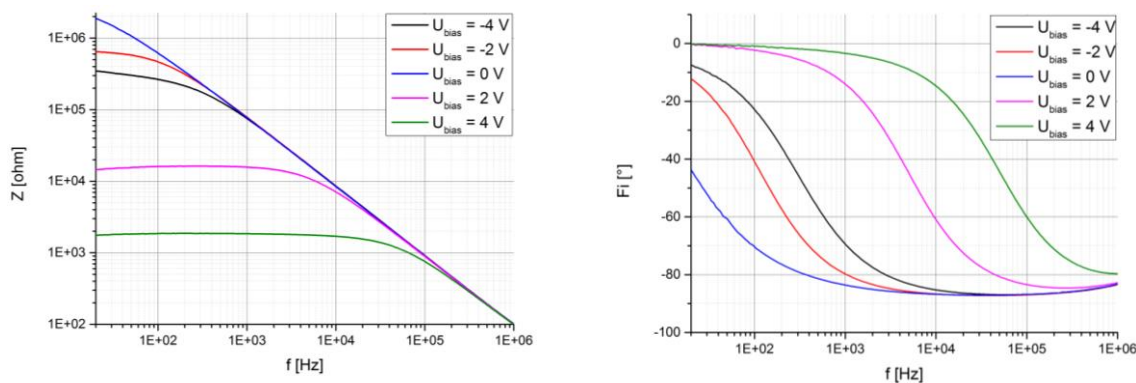
Dobrá shoda na základě DFT simulací získané hodnoty  $E_g = 2,594$  eV pro anodicky nanostrukturovaný Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> polovodič s experimentálně stanovenou hodnotou  $E_g = (2,36 \pm 0,05)$  eV získanou pomocí teplotních spektroskopických metod aplikovaných na v práci vyrobené funkční vzorky tak potvrzuje spolehlivost použitých postupů. Výsledky získané pro struktury NbO a NbO<sub>2</sub> jsou rovněž v dobré shodě s hodnotami uváděnými v literatuře [116,129,132,133]. Stejně tak jako šířka zakázaného pásu dovolených energií, tak i ostatní parametry získané na základě zde prezentovaných DFT simulací naleznou uplatnění při hlubším teoretickém zkoumání a tím optimalizaci detekčních schopností tohoto typu mikrosenzorů plynů.

#### 5.4.4 Dielektrické vlastnosti

Jako další byly pro stanovení elektrických vlastností vyráběných mikrosenzorů plynů použity metody elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS). EIS je dnes velmi populární a dynamicky se rozšiřující metoda pro zkoumání vlastností nejen elektrod v roztoku a nanostrukturovaných povrchů, ale i ke zkoumání složení složitějších materiálů. V rámci této práce bylo zkoumáno dielektrické chování a nalezen náhradní elektrický obvod mikrosenzoru

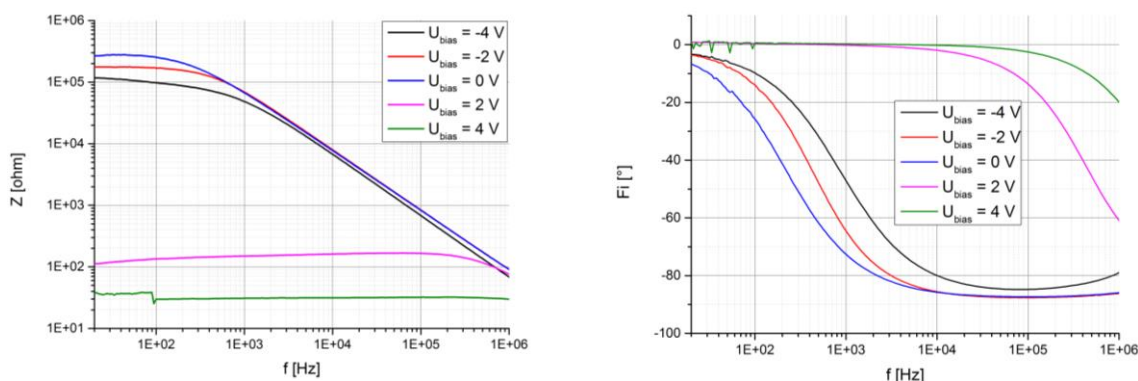
plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou, jehož jednotlivé elementy reprezentují vyskytující se rozdílné vodivostní a polarizační mechanismy, a který umožňuje další pokročilou analýzu vyráběných nanostruktur.

Pro účely stanovení dielektrických vlastností vyrobených nanosenzorů plynů bylo zvoleno uspořádání tuhého dielektrika reprezentovaného 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mezi dvěma kovovými elektrodami reprezentovanými horní a spodní elektrodou. V porovnání s analýzou prováděnou pomocí kapalně elektrody nedochází v tomto případě k výskytu pomalých polarizačních jevů způsobených přítomností pomalých iontů v roztocích, a proto bylo možné vypustit měření pro nízké kmitočty pohybující se pod 20 Hz. Dielektrické vlastnosti zkoumaného kompozitu  $\text{Nb}_2\text{O}_5(1-x):\text{Al}_2\text{O}_3(x)$  byly v této práci proměřeny v rozsahu od 20 Hz do 2 MHz. Pro rozlišení různých transportních mechanismů náboje byl během měření vzorek vyhříván na různé teploty v rozmezí od 20 do 80 °C. Protože byla u součástky na základě ampérvoltových charakteristik odhalena existence Schottkyho bariéry na rozhraní mezi horní elektrodou a vrcholky  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanosloupků, bylo do analýzy zahrnuto i zkoumání na tomto rozhraní vzniklé oblasti prostorového náboje. Za tímto účelem byla u vzorku během analýzy provedena stejnosměrná polarizace přiložením stejnosměrného napětí od -4 do 4 V, čímž docházelo k modulování šířky depletiční oblasti a změně sledovaných vodivostních poměrů. Aby přiložený střídavý signál co nejméně ovlivňoval nastavenou stejnosměrnou polarizaci, byla jeho napěťová úroveň špička-špička ( $U_{pp}$ ) pro všechny EIS analýzy nastavena na hodnotu 0,01 V. Ukázky naměřených závislostí impedance a její reálné a imaginární složky na frekvenci pro mikrosenzor plynů založený na 3D citlivých nanovrstvách  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  s dodatečnou  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvou a naprašovanou Au horní elektrodou při třech pracovních teplotách a různou polarizaci vzorku v rozsahu od -4 do 4 V jsou uvedeny na obrázcích 5.89 až 5.92.

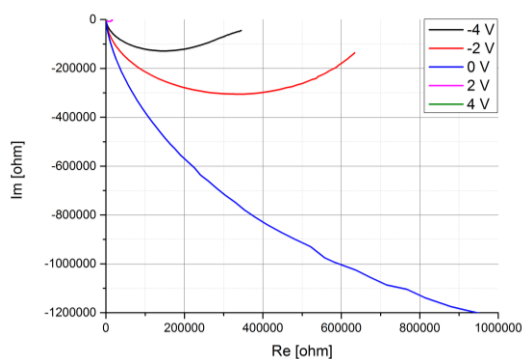


**Obrázek 5.89:** Bodeho diagram závislosti absolutní hodnoty impedance na frekvenci (vlevo) a fáze na frekvenci (vpravo) pro stejnosměrná předpětí vzorku od -4 do 4 V pro mikrosenzor plynů využívající 3D nanostrukturované vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  s dodatečnou  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvou a Au horní elektrodou temperovaného na teplotu 20 °C.

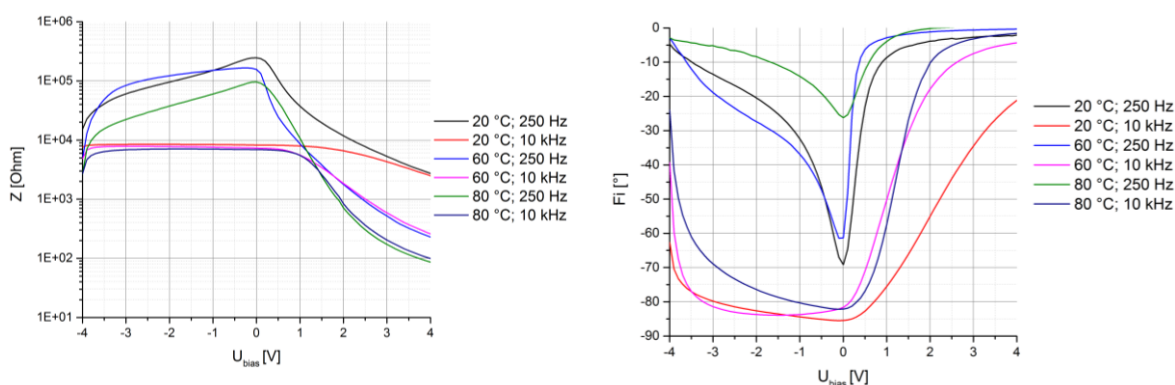




**Obrázek 5.90:** Bodeho diagram závislosti absolutní hodnoty impedance na frekvenci (vlevo) a fáze na frekvenci (vpravo) pro stejnosměrná předpětí vzorku od -4 do 4 V pro mikrosenzor plynů využívající 3D nanostrukturované vrstvy  $Nb_2O_5$  s dodatečnou  $SiO_2$  izolační vrstvou a Au horní elektrodou temperovaného na teplotu 80 °C.

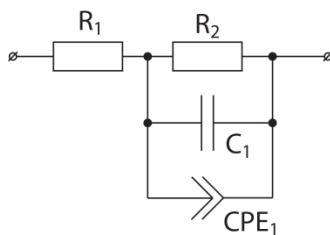


**Obrázek 5.91:** Nyquistův diagram závislosti imaginární složky impedance na složce reálné pro různá stejnosměrná předpětí vzorku mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturované vrstvě  $Nb_2O_5$  s dodatečnou  $SiO_2$  izolační vrstvou a Au horní elektrodou temperovaného na teplotu 20 °C.



**Obrázek 5.92:** Absolutní hodnoty impedance (vlevo) a fáze (vpravo) v závislosti na stejnosměrném předpětí pro vzorek mikrosenzoru plynů využívajícího 3D nanostrukturované vrstvy  $Nb_2O_5$  s dodatečnou  $SiO_2$  izolační vrstvou a Au horní elektrodou proměřeného pro kombinace pracovních teplot 20 °C; 60 °C; 80 °C a frekvencí střídavého měřicího signálu 250 Hz a 10 kHz.

Na základě naměřených EIS charakteristik byl nalezen náhradní elektrický model zkoumané součástky mikrosenzorů plynů pomocí volně dostupného program EIS Spectrum Analyser 1.0 od Aliaksandra Bandarenka, ve kterém byl na naměřené průběhy aplikován Powellův aproximační algoritmus s 300 iteracemi. Na obrázku 5.93 je pak uveden nalezený náhradní model reprezentující součástku mikrosenzoru plynů založeného na 3D citlivé nanovrstvě Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> s dodatečnou SiO<sub>2</sub> izolační vrstvou a naprašovanou Au horní elektrodou. Jednotlivým zástupným komponentám lze pak přisoudit následující fyzikální vysvětlení. Rezistor R<sub>1</sub> zde zastupuje rezistivity přírodních kontaktů a to rezistivitu spodního kontaktu tvořeného dvojvrstvou Al/Nb a rezistivitu horní Au elektrody. Kapacita C<sub>1</sub> reprezentuje složenou kapacitu SiO<sub>2</sub> horní izolační vrstvy a kapacitu představovanou neodleptanou vrstvou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> masky, která zbyla pod měřenou elektrodou. Konstantní fázový element CPE<sub>1</sub> bývá přisuzován transportním dějům uplatňujících se na rozhraní mezi nanostrukturovanou vrstvou Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a horní elektrodou. Rezistor R<sub>2</sub> pak zastupuje rezistivitu Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanosloupků v sérii s rezistivitou Schottkyho kontaktu. Analytické vyjádření uvedeného náhradního obvodu mikrosenzoru plynů pak představuje rovnice (5.4). Odpovídající parametry jednotlivých součástek náhradního elektrického modelu zjištěné pomocí programu z naměřených impedančních charakteristik jsou uvedeny v tabulce 5.4.



**Obrázek 5.93:** Náhradní elektrický model součástky mikrosenzoru plynů využívajícího 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvu Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> s dodatečnou SiO<sub>2</sub> izolační vrstvou a naprašovanou Au horní elektrodou.

$$Z = R_1 + \left( \frac{1}{R_2} + j \cdot \omega \cdot C_1 + (j \cdot \omega)^n \cdot CPE_1 \right) \quad (5.4)$$

**Tabulka 5.4:** Parametry náhradního elektrického modelu součástky mikrosenzoru plynů využívajícího 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvu Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> s dodatečnou SiO<sub>2</sub> izolační vrstvou a naprašovanou Au horní elektrodou nalezené na základě naměřených frekvenčních závislostí v programu EIS Spectrum Analyser 1.0.

Teplota vzorku [°C] / předpětí [V]	C <sub>1</sub> [F]	R <sub>1</sub> [Ω]	R <sub>2</sub> [Ω]	CPE <sub>1</sub> [Ω <sup>-1</sup> ·s <sup>n</sup> ]	n <sub>1</sub> [-]	Err. C <sub>1</sub> [%]	Err. R <sub>1</sub> [%]	Err. R <sub>2</sub> [%]	Err. CPE <sub>1</sub> [%]	Err. n <sub>1</sub> [%]
25 / 4	1,71·10 <sup>-9</sup>	29,0	1,8·10 <sup>3</sup>	1,6·10 <sup>-7</sup>	0,52	1,7	6,8	0,3	5,7	0,9
25 / 2	1,72·10 <sup>-9</sup>	14,6	1,6·10 <sup>4</sup>	2,4·10 <sup>-9</sup>	0,82	2,3	7,0	0,6	10,8	1,2
25 / 0	1,73·10 <sup>-9</sup>	18,2	3,3·10 <sup>6</sup>	6,6·10 <sup>-9</sup>	0,67	0,1	0,8	0,1	0,2	0,5
25 / -2	1,79·10 <sup>-9</sup>	150	6,8·10 <sup>6</sup>	5,0·10 <sup>-9</sup>	0,64	9,0	68,0	0,5	0,3	0,8
75 / 0	2,04·10 <sup>-9</sup>	17,2	2,9·10 <sup>5</sup>	5,4·10 <sup>-9</sup>	0,68	1,2	0,9	0,5	4,4	0,8

*Err. - udává relativní chybu vypočteného parametru.*

Relativně vysoké dielektrické ztráty u analyzovaných vzorků naznačují vysokou koncentraci kyslíkových vakancí v nanostrukturovaném materiálu  $\text{Nb}_x\text{O}_x$ . Tento parametr lze ovlivnit například žháním vzorků v atmosféře bez přítomnosti  $\text{O}_2$ . Z naměřených závislostí je patrné, že vzorky vykazovaly značný rozptyl dielektrických konstant v závislosti na teplotě. Frekvenční závislost dielektrických ztrát pak naznačuje přítomnost několika relaxačních fenoménů, které budou při použití součástky ovlivňovat celkovou dobu ustálení změny vodivosti vyvolanou změnou koncentrace detekovaných plynů. Z této skutečnosti lze vyvodit, že pokud během detekce plynů bude ke stanovení vodivosti citlivé vrstvy použitý střídavý signál, pak tyto relaxační děje budou částečně eliminovány a tím se urychlí i ustalování odezvy uvedeného mikrosenzoru plynů.

Vzhledem k tomu, že elektrické a magnetické vlastnosti  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  materiálu jsou oproti  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jako velice stabilnímu oxidu s vysokou dielektrickou konstantou, silně ovlivněny i malou změnou množství kyslíkových vakancí nebo dopantů, jeví se zde uvedená metoda analýzy dialektického chování mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanými vrstvami jako velice perspektivní zdroj informací. Další modifikací zde uvedeného EIS by mohlo být provedení Mott-Schottkyho analýzy, která studuje vliv stejnosměrné polarizace na změnu šířky oblasti prostorového náboje z pohledu její kapacity a umožňuje tak stanovit například množství volných nosičů náboje v polovodiči. EIS analýzy je možné dále použít pro sledování změn v chování struktury vyvolaných úpravou parametrů anodizace způsobujících navýšení nebo snížení koncentrace nosičů náboje. Vzhledem ke komplexnosti struktury a rozsahu celé problematiky EIS toto ovšem nebylo možné v rámci předkládané práce více zahrnout. V budoucnu by také uvedené EIS analýzy mohly nalézt uplatnění při pokročilém studiu mechanismů interakcí plynů s povrchem nanostrukturované citlivé vrstvy a celého mikrosenzoru plynů.

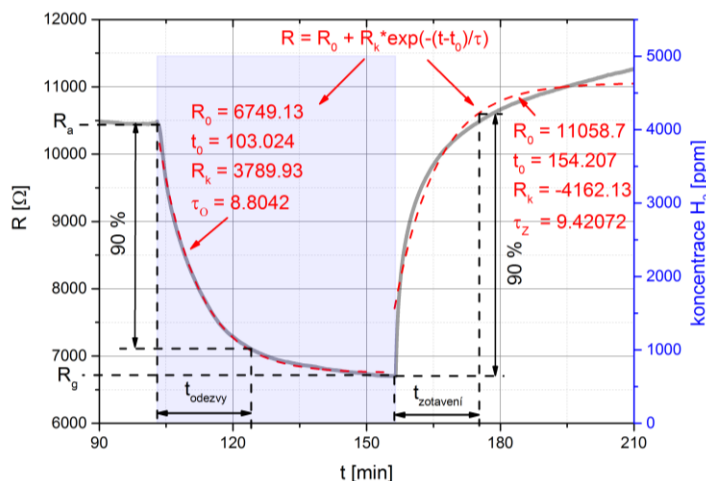
## 5.5 Detekční vlastnosti mikrosenzorů plynů s 3D nanovrstvou $\text{Nb}_x\text{O}_x$

Posledním typem charakterizací provedených v rámci předkládané práce bylo ověření detekčních schopností vyrobených funkčních vzorků mikrosenzorů plynů založených na 3D nanostrukturovaných citlivých vrstvách polovodivých oxidů  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  pomocí pro tuto práci navržené a sestavené aparatury pro míchání plynů [150] podrobněji popsané v podkapitole 4.3.6. Pro charakterizaci velkého množství vzorků byla využívána převážně komůrka o objemu 126 ml s vestavěnou vyhřívací platformou a možností kontaktování senzorů plynů bez nutnosti jejich pouzdrnění. Za účelem vzájemného porovnání získaných parametrů mezi sebou byly vždy nastaveny stejné podmínky všech zde uvedených charakterizací a to konstantní průtok plynu  $400 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , teplota přiváděného plynu  $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$  a konstantní tlak celého systému  $\sim 101 \text{ kPa}$ . Relativní vlhkost přiváděného plynu byla závislá především na poměru použitých plynných směsí a pohybovala se v rozmezí od 2 % do 8 %. Pro přiblížení laboratorních podmínek měření co nejbližší reálnému prostředí, ve kterém jsou senzory plynů běžně používány, byl jako základní nosný plyn zvolen suchý syntetický vzduch složený z 20 %  $\text{O}_2$  a 80 %  $\text{N}_2$  s naměřenou relativní vlhkostí  $\sim 7\%$ . Vlhkost bylo možné dodatečně zvýšit pomocí instalované baňky s demineralizovanou vodou, ale této možnosti během této práce nebylo využito. Do nosného plynu byly pomocí digitálních regulátorů průtoku postupně přimíchávány kalibrační plyny  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  a  $\text{CH}_4$ , které byly odebírány z oddělených tlakových lahví ve výchozí koncentraci 5000 ppm daného plynu v syntetickém vzduchu.

Všechny naměřené odezvy mikrosenzorů plynů v podobě změny rezistivity citlivé vrstvy v závislosti na skokových změnách koncentrace vybraného plynu byly vyneseny v programu OriginPro 9.0 od firmy OriginLab Corp.,(US) a aproximovány exponenciální funkcí

$$R = R_0 + R_k \cdot \exp\left(\frac{t-t_0}{\tau}\right), \quad (5.5)$$

tak jak je znázorněno na naměřeném průběhu rezistivity zkoumaného mikrosenzoru plynů při detekci  $H_2$  na obrázku 5.94, kde  $R_0$ ,  $R_k$ ,  $t$ ,  $t_0$  jsou konstanty a  $\tau$  odpovídá časové konstantě odezvy ( $\tau_0$ ) nebo časové konstantě zotavení ( $\tau_z$ ).



**Obrázek 5.94:** Ukázka postupu stanovení parametrů citlivosti, doby odezvy a doby zotavení mikrosenzorů plynů z naměřeného průběhu změny rezistivity citlivé vrstvy odpovídající změně koncentrace plynu  $H_2$ .

Odezva mikrosenzoru plynů  $S$  byla následně stanovena pomocí vztahu

$$S = \frac{R_a}{R_g} = \frac{R_0 + R_k}{R_0}, \quad (5.6)$$

doba odezvy ( $t_{odezvy}$ ) s dobou zotavení ( $t_{zotavení}$ ) pak pomocí vztahů

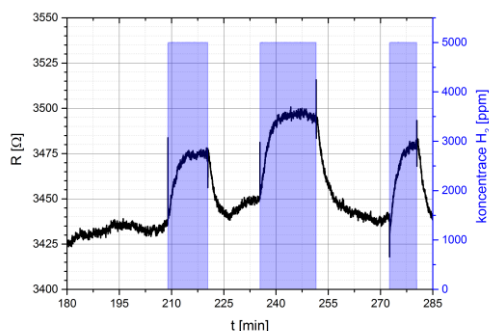
$$t_{odezvy} = -\tau_0 \cdot \ln(0,1) \quad a \quad t_{zotavení} = -\tau_z \cdot \ln(0,1). \quad (5.7) \text{ a } (5.8)$$

### 5.5.1 Detekční vlastnosti mikrosenzorů plynů s naprašovanou horní elektrodou

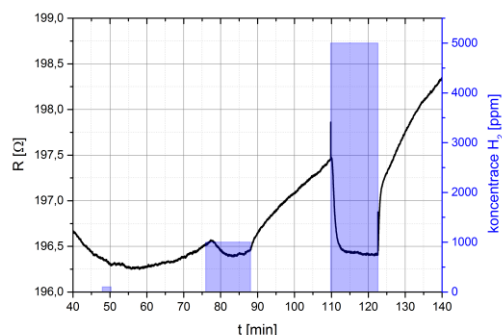
#### 5.5.1.1 Mikrosenzory plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou $Nb_2O_5+NbO_2$

Jako první jsou na obrázku 5.95 uvedeny typické výsledky odezvy mikrosenzorů plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou  $Nb_2O_5+NbO_2$  a naprašovanou horní Au nebo Pt elektrodou při detekci vodíku. Z naměřených průběhů změny rezistivity je patrné, že senzor s Au elektrodou (vlevo) vykazoval malou změnu rezistivity citlivé vrstvy i po přivedení  $H_2$  s relativně vysokou koncentrací 5000 ppm. U tohoto mikrosenzoru plynů navíc hodnota rezistivity citlivé vrstvy po přivedení plynu rostla, což bylo v rozporu s očekávanou reakcí pro použitý N-typ polovodičového materiálu citlivé vrstvy a přiváděný redukující plyn  $H_2$ .

Očekávaného charakteru změny rezistivity bylo dosaženo u mikrosenzoru plynů se stejným typem citlivé vrstvy s Pt horní elektrodou, jak lze vidět na obrázku 5.95 (vpravo). U tohoto senzoru bylo i přes relativně nízkou hodnotu rezistivity citlivé vrstvy dosaženo vyšší úrovně odezvy než v případě senzoru s Au horní elektrodou. Z uvedených charakteristik lze usuzovat nezanedbatelný vliv materiálu elektrody, který se v tomto případě zásadně podílí na výsledných detekčních schopnostech zkoumaného typu mikrosenzoru plynů.



(Vzorek: MS3Dv1; velikost horní elektrody: 12,3  $\mu\text{m}$  x 387  $\mu\text{m}$ ; pracovní teplota: 200  $^{\circ}\text{C}$ ; pracovní napětí: 1,5 V)



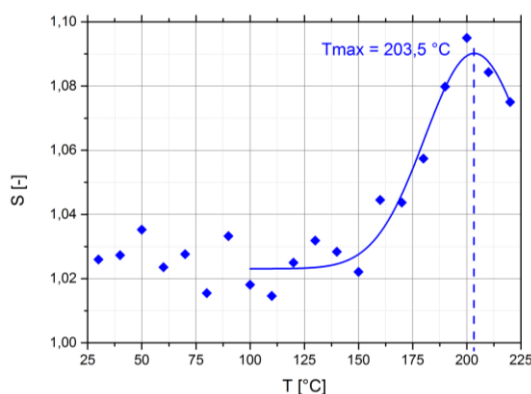
(Vzorek: MS3Dv1; velikost horní elektrody: 6,9  $\mu\text{m}$  x 387  $\mu\text{m}$ ; pracovní teplota: 200  $^{\circ}\text{C}$ ; pracovní napětí: 1,5 V)

**Obrázek 5.95:** Změna rezistivity 3D nanostrukturované citlivé vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$  mikrosenzoru plynů v závislosti na koncentraci  $H_2$  v syntetickém vzduchu pro senzor s Au naprášenou horní elektrodou (vlevo) a Pt naprášenou horní elektrodou (vpravo).

Pro mikrosenzor plynů s 3D nanostrukturovanou vrstvou typu  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$  a Pt horní elektrodou byla dále stanovena závislost citlivosti  $S$  pro teploty od 30 do 220  $^{\circ}\text{C}$  s krokem 10  $^{\circ}\text{C}$ . Naměřené hodnoty byly v programu Origin proloženy funkcí Gaussova rozdělení a lze je analyticky vyjádřit rovnicí

$$S = 1,023 + \left( \frac{3,868}{45,993 \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \right) \cdot e^{\left( -2 \cdot \left( \frac{T - 203,506 [^{\circ}\text{C}]}{45,993 [^{\circ}\text{C}]} \right)^2 \right)}, \quad (5.9)$$

s koeficientem spolehlivosti  $R^2 = 0,942$ . Zjištěná změna citlivosti  $S$  v závislosti na pracovní teplotě mikrosenzoru plynů s  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$  citlivou vrstvou je uvedena na obrázku 5.96. Na základě tohoto měření byla stanovena optimální pracovní teplota pro tento typ senzoru při detekci plynu  $H_2$  na hodnotu  $T_P \approx 203,5$   $^{\circ}\text{C}$ .



**Obrázek 5.96:** Citlivosti mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou vrstvou  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$  s Pt naprášenou horní elektrodou na  $H_2$  o koncentraci 5000 ppm pro různé pracovní teploty.

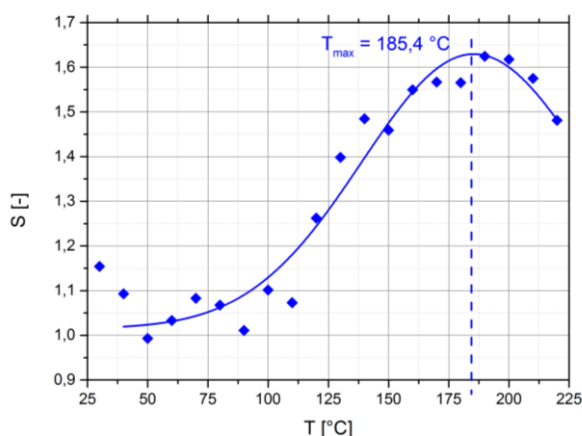


### 5.5.1.2 Senzor s citlivou vrstvou z pole nanosloupků $\text{Nb}_2\text{O}_5$ bez spodní vrstvy $\text{NbO}_2$

Na obrázku 5.97 jsou uvedeny hodnoty citlivosti mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturované vrstvě typu  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  s dodatečnou  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvou a naprašovanou Pt horní elektrodou při detekci plynu  $\text{H}_2$  s koncentrací 5000 ppm v syntetickém vzduchu stanovené pro pracovní teploty od 30 do 220 °C s krokem 10 °C. Tyto hodnoty závislosti odezvy senzoru na pracovní teplotě byly opět aproximovány pomocí programu Origin funkcí Gaussova rozdělení a lze ji vyjádřit rovnicí

$$S = 1,015 + \left( \frac{71,835}{93,236 \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \right) \cdot e^{\left( -2 \cdot \left( \frac{T - 185,447 [\text{°C}]}{93,236 [\text{°C}]} \right)^2 \right)}, \quad (5.10)$$

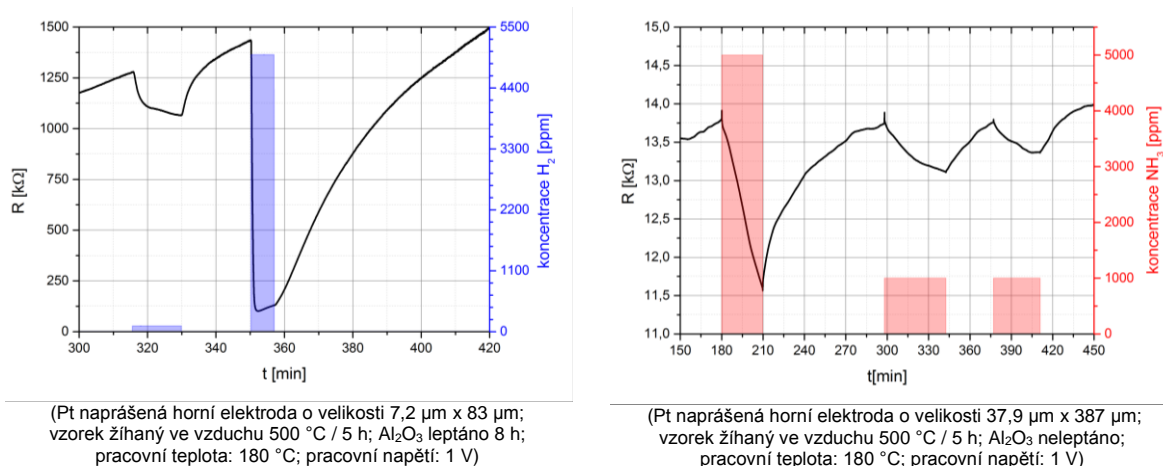
s koeficientem spolehlivosti  $R^2 = 0,947$ . Na základě parametrů odečtených z uvedené rovnice bylo následně možné stanovit hodnotu ideální pracovní teploty pro tento typ mikrosenzoru plynů s největší citlivostí na plyn  $\text{H}_2$ , a to  $T_P \approx 185,4 \text{ °C}$ .



**Obrázek 5.97:** Citlivosti mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturované vrstvě  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  s Pt naprašovanou horní elektrodou a žíhaného 5 h ve vakuu při tlaku  $10^{-5}$  Pa a teplotě 550 °C na 5000 ppm  $\text{H}_2$  v syntetickém vzduchu pro různé pracovní teploty.

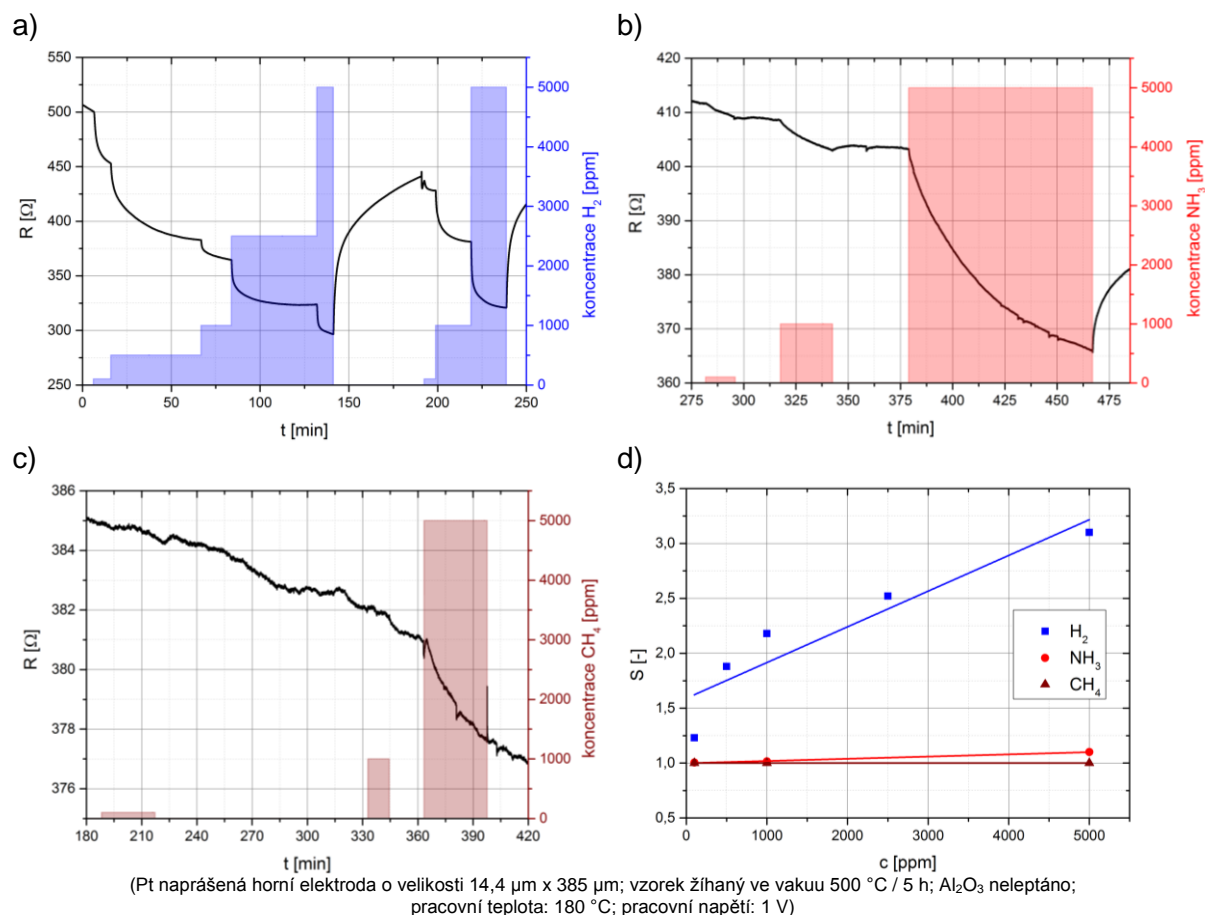
Dále jsou na obrázku 5.98 uvedeny ukádky změny rezistivity citlivé vrstvy mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou vrstvou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a Pt horní elektrodou žíhaného 5 h ve vzduchové atmosféře při teplotě 550 °C reagujícího na změny složení okolní atmosféry. U mikrosenzoru plynů se zcela podleptanou Pt horní elektrodou (vlevo) bylo v porovnání s ostatními v této práci zkoumanými senzory s  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  vrstvou dosaženo největší citlivosti na  $\text{H}_2$ , a to s dobrou pozorovanou rychlostí odezvy  $\sim 3$  min, ale s velmi pomalou dobou zotavení větší než  $\sim 60$  min. Vyšší citlivost toho mikrosenzoru plynů je přisuzována větší koncentraci kyslíku v polovodivé struktuře v důsledku žíhání a tím i lepší celkové stechiometrii 3D nanostrukturované citlivé vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . V rámci předkládané práce byly učiněny i experimenty s detekcí plynů před selektivním odleptáním AAO, kdy nanosloupky  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  umístěné pod horní elektrodou byly bez možnosti přístupu molekul interagujícího plynu k jejich povrchu. Na stejném obrázku (vpravo) je pak uvedena změna rezistivity citlivé vrstvy stejného typu mikrosenzoru bez selektivně odleptané vrstvy AAO při detekci  $\text{NH}_3$  (amoniaku).

Z důvodu omezeného množství vyrobených vzorků žíhaných ve vzduchu a jejich následné destrukci vyvolané během prováděných experimentů, jako jsou testování delších časů selektivního leptání nebo zkouška detekce při pracovní teplotě nad 250 °C, však nebylo možné získat více reprezentativních dat pro tuto slibnou strukturu.



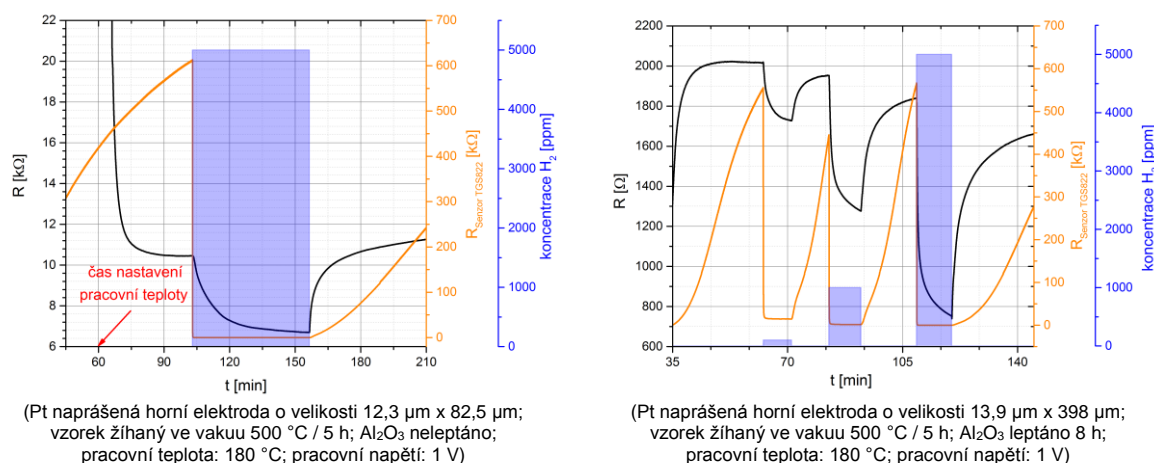
**Obrázek 5.98:** Změna rezistivity mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  s naprášenou Pt horní elektrodou na vodík (vlevo) a amoniak (vpravo).

Vzhledem k prokázané odezvě mikrosenzorů plynů žíhaných ve vzduchu s neodleptanou vrstvou AAO byl stejný pokus proveden i pro stejný typ 3D nanostrukturované vrstvy žíhaný ve vakuu. Naměřené průběhy změny rezistivity citlivé vrstvy u těchto mikrosenzorů pro detekci plynů  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  a  $\text{CH}_4$  v syntetickém vzduchu a jím odpovídající kalibrační křivky jsou uvedeny na obrázku 5.99. Zde je vidět nejlepší odezvu mikrosenzorů plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a Pt horní elektrodou při detekci  $\text{H}_2$ , zatímco při detekci plynu  $\text{CH}_4$  byla odezva sotva rozpoznatelná.



**Obrázek 5.99:** Změna rezistivity 3D nanostrukturované citlivé vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  s neodleptanou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  maskou pro mikrosenzory plynů s naprášenou Pt horní elektrodou na a) vodík ( $\text{H}_2$ ), b) amoniak ( $\text{NH}_3$ ), c) metan ( $\text{CH}_4$ ) a d) odpovídající kalibrační křivky.

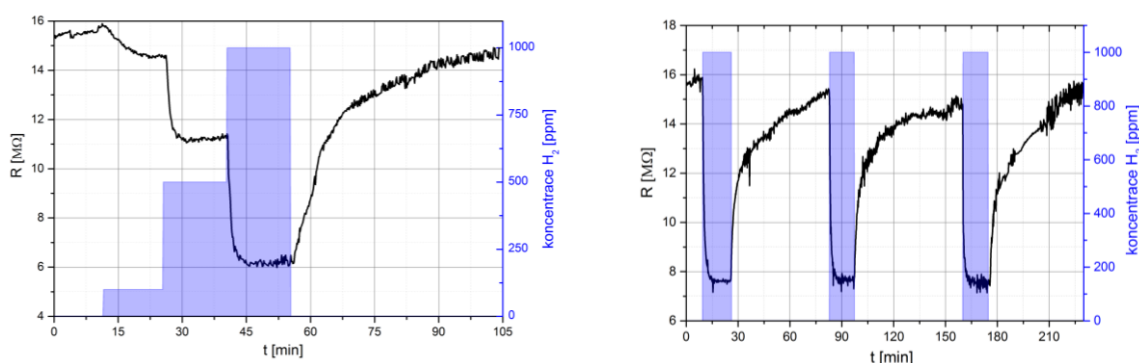
Ukázky současně sledované změny rezistivity citlivých vrstev pro mikrosenzory plynů s 3D nanostrukturovanou vrstvou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a komerční senzor TGS 822 od firmy Figaro, (JP) s vrstvou  $\text{SnO}_2$  při detekci  $\text{H}_2$  jsou uvedeny na obrázku 5.100. Po porovnání naměřených průběhů je patrné, že u funkčního vzorku mikrosenzoru plynů navrženého a vyrobeného v rámci předkládané práce bylo dosaženo výrazně rychlejšího ustálení výchozí hodnoty rezistivity citlivé vrstvy v atmosféře syntetického vzduchu v porovnání s komerčním  $\text{SnO}_2$  senzorem. Na obrázku 5.100 (vlevo) lze vidět průběh rezistivity obou senzorů, kdy byla po šedesáti minutách stabilizace  $\text{SnO}_2$  vrstvy nastavena pracovní teplota také u mikrosenzoru s 3D nanostrukturovanou vrstvou, který následně vykazoval mnohem rychlejší stabilizaci výchozí rezistivity citlivé vrstvy. Toto lze vysvětlit lepší dostupností povrchu citlivé vrstvy nanostrukturovaného mikrosenzoru plynům umožňující rychlejšího dosažení rovnovážného stavu v porovnání s vrstvou  $\text{SnO}_2$ , která díky své tlusté a zrnité vrstvě obsahuje mnoho pro molekuly plynu špatně přístupných míst, čímž vnaší do procesu delší dobu difuze interagujících molekul plynů, a také vyšší dynamikou chemických reakcí u  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . U zkoumaného mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou vrstvou bez selektivního leptání AAO (vlevo) je dále v porovnání se senzorem s  $\text{SnO}_2$  citlivou vrstvou patrná rychlejší doba odezvy i doba regenerace. Naproti tomu u mikrosenzoru plynů s  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  s podleptanou Pt horní elektrodou byla doba regenerace srovnatelná s komerčním senzorem, což lze přisuzovat potřebě delšího času pro odčerpání plynu  $\text{H}_2$  adsorbovaného pod povrchem horní elektrody.



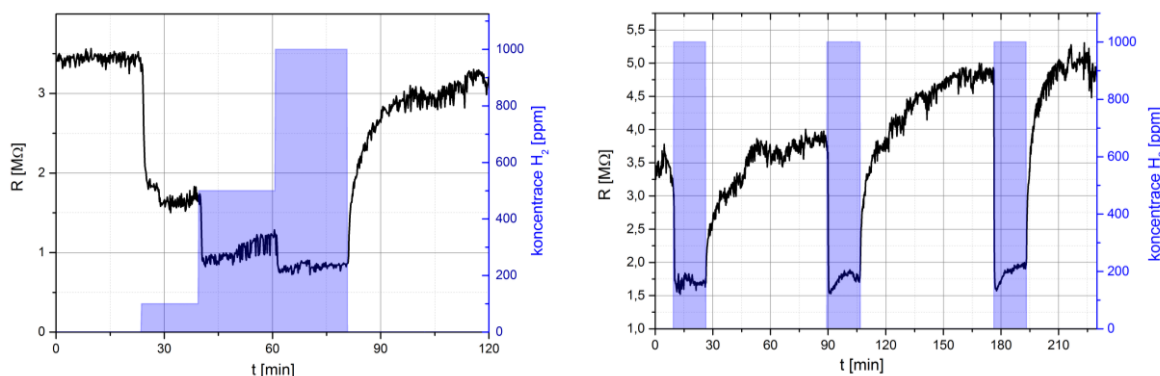
**Obrázek 5.100:** Porovnání rychlosti stabilizace, odezvy a regenerace rezistivity komerčního senzoru plynů TGS 822 s  $\text{SnO}_2$  citlivou vrstvou od firmy Figaro a vyrobeného mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou z  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  s Pt naprášenou horní elektrodou při detekci  $\text{H}_2$  pro senzor před odleptáním AAO (vlevo) a po částečném selektivním odleptání AAO (vpravo).

### 5.5.2 Charakterizace mikrosenzorů plynů s perforovanou horní elektrodou

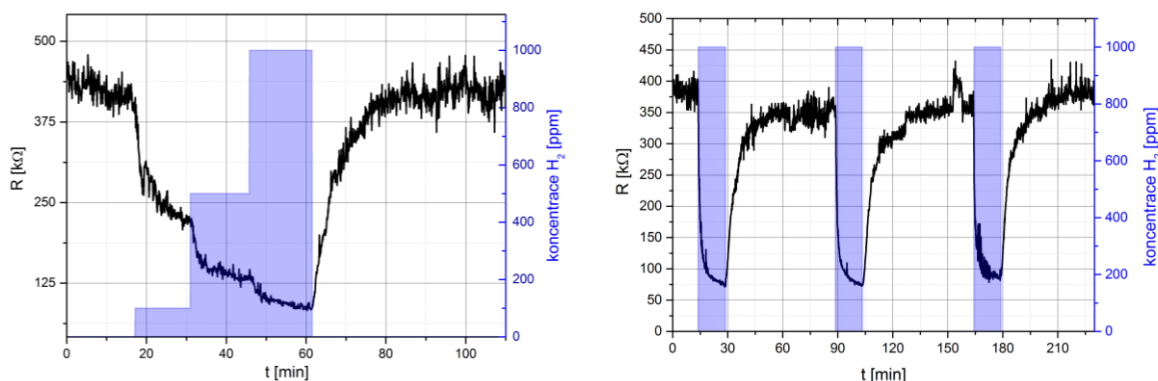
V této podkapitole jsou uvedeny výsledky detekce  $\text{H}_2$  pomocí v rámci práce připraveného funkčního vzorku mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2$  a elektrochemicky deponovanou Au horní elektrodou [141]. Zaznamenané průběhy změny rezistivity citlivé vrstvy v reakci na změnu koncentrace  $\text{H}_2$  pro tento mikrosenzor plynů a tři různé pracovní teploty jsou uvedeny na obrázcích 5.101 až 5.103. Na průbězích rezistivity je patrná dobrá odezva zkoumaného mikrosenzoru na plyn  $\text{H}_2$ . U mikrosenzoru plynů s perforovanou Au horní elektrodou bylo dále dosahováno v porovnání s ostatními v této práci zkoumanými mikrosenzory plynů založenými na 3D nanovrstvách nejrychlejší doby odezvy i regenerace.



**Obrázek 5.101:** Změna rezistivity mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou z  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2$  s elektrochemicky deponovanou Au horní elektrodou žíhaného ve vzduchu a leptaného 8 h: pro různé koncentrace  $\text{H}_2$  (vlevo) a pro opakované přivedení koncentrace 1000 ppm  $\text{H}_2$  (vpravo) detekované při pracovní teplotě 150 °C.



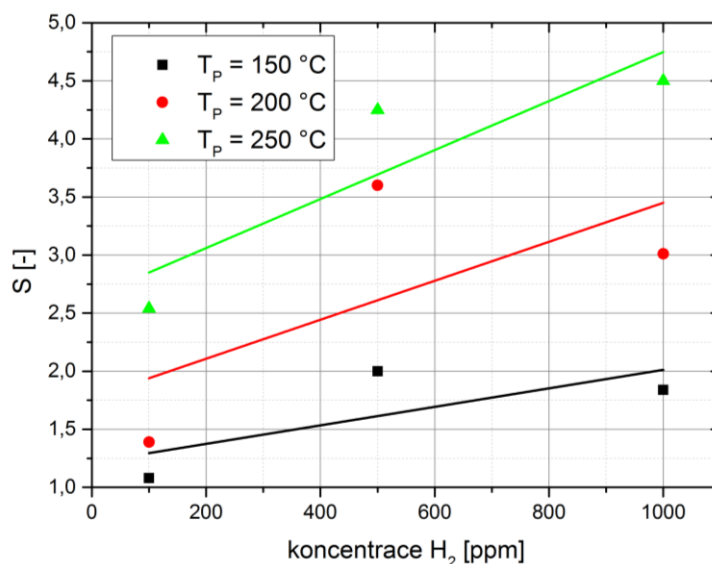
**Obrázek 5.102:** Změna rezistivity mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou z  $Nb_2O_5+NbO_2$  s elektrochemicky deponovanou Au horní elektrodou žíhaného ve vzduchu a leptaného 8 h: pro různé koncentrace  $H_2$  (vlevo) a pro opakované přivedení koncentrace 1000 ppm  $H_2$  (vpravo) detekované při pracovní teplotě 200 °C.



**Obrázek 5.103:** Změna rezistivity mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou z  $Nb_2O_5+NbO_2$  s elektrochemicky deponovanou Au horní elektrodou žíhaného ve vzduchu a leptaného 8 h: pro různé koncentrace  $H_2$  (vlevo) a pro opakované přivedení koncentrace 1000 ppm  $H_2$  (vpravo) detekované při pracovní teplotě 250 °C.

Na základě výše uvedených průběhů rezistivity citlivé vrstvy mikrosenzoru plynů s elektrochemicky deponovanou Au horní elektrodou v závislosti na koncentraci  $H_2$  byly sestaveny odpovídající kalibrační křivky pro tři pracovní teploty, které lze vidět na obrázku 5.104. Z naměřených kalibračních křivek je patrné, že největší odezvy dosahoval mikrosenzor plynů s elektrochemicky deponovanou Au horní elektrodou pro pracovní teplotu 250 °C. Vzhledem k malému počtu a rozptylu naměřených hodnot bude v budoucnu nutné pro podrobnější analýzu vlastností tohoto typu mikrosenzoru potřeba proměřit více koncentrací. Navzdory omezenému množství naměřených dat jsou získané detekční parametry pro všechny uvedené funkční vzorky mikrosenzorů plynů s 3D nanostrukturovanou vrstvou přehledně shrnuty a vyhodnoceny v kapitole 5.5.4.





**Obrázek 5.104:** Kalibrační křivky mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou  $Nb_2O_5+NbO_2$  s elektrochemicky deponovanou perforovanou Au horní elektrodou v závislosti na koncentraci  $H_2$  pro tři pracovní teploty (150 °C; 200 °C; 250 °C).

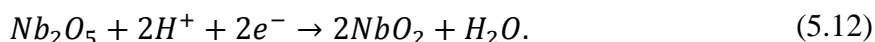
### 5.5.3 Mechanismus detekce plynů

Na základě teoretických znalostí problematiky senzorů plynů využívajících jako citlivý materiál polovodivé oxidy kovů a na základě provedených elektrických a detekčních charakteristik v rámci této práce zkoumaných mikrosenzorů plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou  $Nb_xO_x$  lze uvažovat dva základní mechanismy detekce. U mikrosenzoru plynů umístěného v atmosféře čistého syntetického vzduchu vede nedostatek povrchového kyslíku v případě materiálu  $Nb_xO_x$  k ochotě oxidovat s okolním vzduchem pro získání ideální povrchové stechiometrie  $Nb_2O_5$ . Tyto oxidační procesy zahrnují chemisorpci ( $O_2 + e^- = O_2^-$ ) nebo disociativní chemisorpci ( $O_2 + 2e^- = 2O^-$ ), které tak vytvářejí záchytné pasti pro volné elektrony v blízkosti povrchové vrstvy  $Nb_2O_5$ . Pro mikrosenzory plynů v konfiguraci s vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami, u kterých je hlavní myšlenkou zapojení celé délky nanosloupků tvořících citlivou vrstvou, lze jako první mechanismus detekce uvažovat ten, který vychází z nejčastěji uváděné teorie. Zde interakce molekul plynů s povrchem polovodivého materiálu vede ke změně šířky depleční oblasti vzniklé na povrchu citlivé vrstvy a současně ke změně hustoty nosičů náboje  $N_D$  související se změnou Fermiho hladiny napříč celou strukturou (závisí na rozměrech oxidů kovů), což vede také k celkové změně vodivosti nanosloupků. Druhým mechanismem je interakce molekul plynů na rozhraní kov/kovové oxidy mezi horní elektrodou a  $Nb_2O_5$  nanosloupky, které vytváří Schottkyho kontakt. Výška Schottkyho bariéry je zde modulována v důsledku katalytické disociace určitých plynů (vodík, etanol, metan, atd) na povrchu vzácných kovů jako Pt, Pd nebo Au doprovázené vznikem osamostatněných atomů vodíků a jejich difuzí skrze tuto metalickou vrstvu až ke zmíněnému rozhraní [141]. V rámci této difuze dochází jednak ke změně hodnoty výstupní práce elektronu z kovu  $\Phi_M$  u materiálu horní elektrody a i ke změně šířky Schottkyho bariéry vlivem změny koncentrace volných nosičů elektrického náboje.

V případě detekce vodíku se k těmto mechanismům přidají i molekuly vodíku disociované na povrchu Au nebo Pt, které zaplaví pole nanosloupků vodíkovými ionty a elektrony



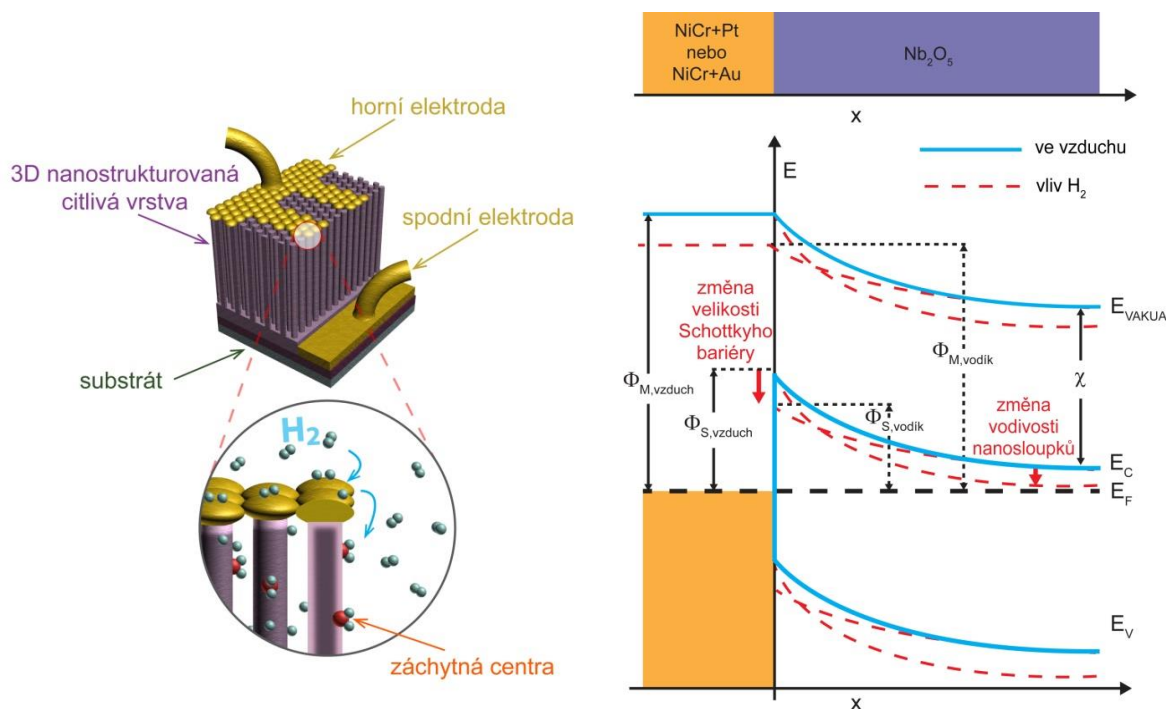
a které jsou současně vázány na hranicích zrn nanosloupků z oxidů niobu [141]. Uvolněné elektrony jsou předány níže ležícím neobsazeným energetickým hladinám  $Nb_2O_5$ , zatímco adsorbované  $H^+$  ionty jsou začleněny do krystalické struktury polovodičivého materiálu sloupků a redukují  $Nb^{5+}$  aktivní centra v  $Nb_2O_5$  mřížce na nižší oxidační stavy (rezistivita klesá), což lze vyjádřit rovnicí



Jakmile je místo plynného vodíku přiveden do okolí senzoru opět pouze čistý syntetický vzduch, je původní stechiometrie nanovrstvy opět obnovena (rezistivita roste)



Na obrázku 5.105 je uvedeno grafické znázornění uvažované interakce molekul plynu  $H_2$  s povrchem horní elektrody a povrchem citlivé vrstvy pro mikrosenzor plynů s 3D nanostrukturovanými oxidy kovů (vlevo) a odpovídající pásový diagram znázorňující změny na rozhraní mezi horní elektrodou a nanosloupky (vpravo). V pásovém diagramu odpovídá  $\Phi_M$  úroveň výstupní práce elektronu z materiálu horní elektrody,  $\Phi_S$  úroveň výstupní práce elektronu z polovodiče a  $\chi$  elektronové afinitě.



**Obrázek 5.105:** Grafické znázornění interakce molekul plynu  $H_2$  na povrchu horní elektrody a citlivé vrstvy u mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanými oxidy kovů (vlevo) a pásový diagram se znázorněním vlivu plynu  $H_2$  na energetické hladiny rozhraní kov/ $Nb_2O_5$  a  $Nb_2O_5$  nanosloupků pro případ souběžného působení mechanismů zahrnujících interakci plynu s povrchem nanosloupků a interakci plynu na rozhraní elektroda/nanosloupek tvořícího Schottkyho kontakt (vpravo).

#### 5.5.4 Porovnání detekčních vlastností vyrobených mikrosenzorů plynů

Pro snazší porovnání parametrů v rámci této práce vyrobených variant funkčních vzorků mikrosenzorů plynů s 3D nanostrukturovanou vrstvou  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  byla z vybraných výsledků sestavena přehledová tabulka 5.5. Do této tabulky byl pro srovnání dosažených výsledků s jiným typem polovodivého materiálu zahrnut i v rámci práce připravený funkční vzorek mikrosenzoru plynů s 3D nanovrstvou  $\text{WO}_3$  a komerční senzor TGS 822 s tlustou vrstvou  $\text{SnO}_2$ . Uvedené parametry senzorů byly získány postupem, který byl uveden v úvodu kapitoly 5.5, a to při detekci vybraných plynů o koncentraci 1000 ppm. Během charakterizace byla pracovní teplota u senzorů uvedených v tabulce nastavena v rozsahu od 180 do 250 °C, což spadá do intervalu dříve zjištěné optimální pracovní teploty pro senzor s citlivou vrstvou  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  při detekci  $\text{H}_2$ .

**Tabulka 5.5:** Parametry funkčních vzorků mikrosenzorů plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou oxidů kovů a komerčního senzoru TGS 822.

Popis senzoru	Detekovaný plyn	Pracovní teplota [°C]	Odezva ( $R_g/R_a$ ) [-]	Doba odezvy / doba zotavení [min]	Ref.
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2$ ; Pt naprašovaná elektroda; žiháno ve vzduchu; $\text{Al}_2\text{O}_3$ leptáno 4 h	1000 ppm $\text{H}_2$	190	1,01	2,3/24,5	
$\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; Pt naprašovaná elektroda; žiháno ve vakuu; $\text{Al}_2\text{O}_3$ neleptáno	1000 ppm $\text{H}_2$	180	1,68	9,1/34,7	
$\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; Pt naprašovaná elektroda; žiháno ve vakuu; $\text{Al}_2\text{O}_3$ neleptáno	1000 ppm $\text{NH}_3$	180	1,02	50,4/7,5	
$\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; Pt naprašovaná elektroda; žiháno ve vakuu; $\text{Al}_2\text{O}_3$ neleptáno	1000 ppm $\text{CH}_4$	180	1,00	N/A / N/A	
$\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; Pt naprašovaná elektroda; žiháno ve vakuu; $\text{Al}_2\text{O}_3$ leptáno 8 h	1000 ppm $\text{H}_2$	180	2,18	3,5/57,9	
$\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; Pt naprašovaná elektroda; žiháno ve vzduchu; $\text{Al}_2\text{O}_3$ neleptáno	1000 ppm $\text{H}_2$	180	1,55	20,3/21,6	
$\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; Pt naprašovaná elektroda; žiháno ve vzduchu; $\text{Al}_2\text{O}_3$ neleptáno	1000 ppm $\text{NH}_3$	180	1,05	48,4/85,2	
$\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; Pt naprašovaná elektroda; žiháno ve vzduchu; $\text{Al}_2\text{O}_3$ leptáno 8 h	1000 ppm $\text{H}_2$	180	<b>13,87</b>	3,2/59,9	
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2$ ; Au elektrochemicky deponovaná elektroda; žiháno ve vakuu; $\text{Al}_2\text{O}_3$ leptáno 4 h	1000 ppm $\text{H}_2$	180	2,00	2,3/29,1	[141]
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2$ ; Au elektrochemicky deponovaná elektroda; žiháno ve vakuu; $\text{Al}_2\text{O}_3$ leptáno 4 h	1000 ppm $\text{H}_2$	200	2,43	<b>0,7</b> /50,2	[141]
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}_2$ ; Au elektrochemicky deponovaná elektroda; žiháno ve vakuu; $\text{Al}_2\text{O}_3$ leptáno 4 h	1000 ppm $\text{H}_2$	250	5,48	3,8/44,7	[141]
$\text{WO}_3$ ; Au elektrochemicky deponovaná perforovaná elektroda; žiháno ve vakuu; $\text{Al}_2\text{O}_3$ leptáno 4 h	1000 ppm $\text{H}_2$	250	4,20	5,1/ <b>7,8</b>	[146]
$\text{SnO}_2$ (komerční senzor TGS 822)	1000 ppm $\text{H}_2$	400	648,20	0,6/64,0	
$\text{SnO}_2$ (komerční senzor TGS 822)	1000 ppm $\text{NH}_3$	400	6,30	2,4/63,4	

Z uvedené tabulky lze vyčíst, že senzory založené na 3D nanostrukturovaných vrstvách  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  v porovnání se senzory s vrstvou  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$  dosahovaly při detekci plynu  $\text{H}_2$  o koncentraci 1000 ppm více jak  $1,5\times$  vyšší odezvy. Nejvyšší odezvu  $S = 13,87$  při detekci 1000 ppm  $\text{H}_2$  z vyrobených funkčních vzorků dosahoval mikrosenzor plynů s 3D nanovrstvou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  žíhaný ve vzduchové atmosféře, který dosahoval rychlosti odezvy  $\sim 3$  min, ale za to dlouhé doby regenerace větší než 60 min. Nejvyšší rychlosti odezvy ze zde vybraných senzorů dosahovaly mikrosenzory s elektrochemicky deponovanou Au horní elektrodou ( $\sim 0,7$  min), což lze přisoudit katalytické aktivitě Au ve spojení s  $\text{H}_2$ . Stejný typ uspořádání mikrosenzoru, ale s 3D nanovrstvou  $\text{WO}_3$  a perforovanou elektrochemicky deponovanou Au horní elektrodou pak dosahoval i nejlepší doby regenerace ( $\sim 7,8$  min). Toto zvýšení rychlosti regenerace lze přisoudit zejména rychlé výměně atmosféry v okolí citlivé vrstvy díky snadnější difuzi plynů, což je i v souladu s výsledky simulací uvedenými v kapitole 5.2.3. V porovnání s komerčním senzorem TGS 822 od firmy Figaro, (JP) byla odezva vyrobených mikrosenzorů plynů na  $\text{H}_2$  výrazně nižší, což je způsobeno zejména typem použitého polovodiče, kdy odezva materiálu  $\text{SnO}_2$  při detekci  $\text{H}_2$  dosahuje velice vysokých hodnot. V porovnání s komerčním senzorem však bylo dosaženo zlepšení v rychlosti ustavení výchozí rezistivity senzoru v atmosféře syntetického vzduchu po přivedení napájecího napětí a také u některých vyrobených vzorků i v kratší době regenerace. Kromě detekce vodíku byla u zkoumaných senzorů potvrzena i dobrá odezva na amoniak ( $\text{NH}_3$ ), ale zato nepatrná odezva na metan ( $\text{CH}_4$ ), což značí částečnou selektivitu. Dosažené výsledky byly srovnatelné s běžně konstruovanými nanostrukturovanými senzory plynů uvedenými v tabulce 2.5. Kombinací uvedených poznatků, jako jsou dobrá odezva na  $\text{H}_2$  zjištěná pro 3D nanovrstvu  $\text{NbO}_2$  žíhanou ve vzduchu a možnost zvýšení rychlosti regenerace zapojením perforované elektrody, bude v budoucnu možné vytvořit jediný senzor disponující vynikajícími parametry všech doposud připravených struktur.

## 6 Závěry a doporučení pro další vývoj práce

Předkládaná dizertační práce pojednává o mikrosenzorech plynů založených na citlivých samouspořádaných 3D nanostrukturovaných vrstvách z polovodivých oxidů kovů, které efektivně využívají výhod anorganických materiálů připravených elektrochemickými anodizačními technikami bez použití litografie. V úvodní části práce byly uvedeny dosavadní teoretické poznatky o veličinách ovlivňujících návrh senzorů plynů založených na principu změny vodivosti citlivé vrstvy z oxidů kovů a současné trendy ve využívání nanotechnologií pro konstrukci senzorů plynů s lepšími parametry, než dosahují současné senzory založené na stejném principu detekce. Dosažené výsledky v rámci experimentální části práce lze shrnout do několika dílčích ceků:

- 1) V kapitole 5.1 bylo představeno nové uspořádání mikrosenzoru plynů navržené v rámci předkládané práce, které je založeno na konstrukci součástky mikrosenzoru plynů s využitím 3D nanostrukturované citlivé vrstvy složené z uspořádaného pole nanosloupků z oxidů kovů připravené pomocí relativně levné techniky anodické oxidace dvojvrstvy Al/Nb nebo Al/W. Nový návrh zahrnuje dvě vertikálně nad sebou uspořádané elektrody určené pro měření změny vodivosti 3D nanovrstvy během interakce s detekovaným plynem. Spodní elektroda je tvořena spodní vodivou vrstvou Nb a horní elektroda je připravena nanosením a strukturováním tenké vrstvy Au nebo Pt. **Unikátnost tohoto nového uspořádání při porovnání s běžně používanými uspořádáními je v relativně snadno vyrobitelném mikrosenzoru s 3D nanostrukturovaným materiálem, který umožňuje podobně jako u senzorů s jedním nanodrátkem zapojit do procesu detekce plynů celou délku velkého počtu polovodivých nanosloupků.**
- 2) Pro nově navržené uspořádání byla následně provedena úvodní studie možné optimalizace uspořádání s využitím nejnovějších poznatků z oboru mikrofluidiky spolu se simulačním programem COMSOL Multiphysics, která je uvedena v kapitole 5.2. Na základě předběžných výsledků přímé Monte Carlo simulace proudění plynů v bezprostřední blízkosti 3D nanostrukturované citlivé vrstvy s vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami byl odhalen vliv šířky horní elektrody na rychlost regenerace citlivé vrstvy po odčerpání interagujícího plynu. V rámci simulací byla rovněž odhalena možnost zvýšení této rychlosti regenerace vhodnou změnou struktury horní elektrody v podobě jejího zúžení nebo jejím perforováním, která byla následně experimentálně prokázána i při charakterizacích pro vybrané funkční vzorky mikrosenzorů s elektrochemicky deponovanou Au horní elektrodou s perforací (viz kapitola 5.5.2). **V práci je tak poprvé představen unikátní přístup optimalizace návrhu struktury mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturovaném materiálu s využitím mikrofluidních simulací.**
- 3) Při výrobě funkčních vzorků mikrosenzorů plynů založených na 3D nanovrstvách s nově navrženým uspořádáním byly jako zkoumaný citlivý materiál zvoleny anodicky připravené struktury oxidů niobu ( $\text{Nb}_x\text{O}_x$ ), a to zejména z důvodu spolupráce s výzkumným centrem CEITEC a navázáním na již probíhající výzkum Dr. Mozaleva zaměřený na hledání nových možností využití unikátních vlastností oxidů niobu pro senzorické a energetické aplikace. Postupně byly v rámci práce připraveny 3D nanovrstvy se sloupečky  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$ , které mají průměr  $\sim 55$  nm, délku  $\sim 500$  nm a hustotu pokrytí



$\sim 8 \cdot 10^9$  sloupečků·cm<sup>-2</sup> a nový typ vrstvy se sloupky Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> s průměrem  $\sim 120$  nm, délkou  $\sim 900$  nm a hustotou pokrytí  $\sim 9 \cdot 10^8$  sloupků·cm<sup>-2</sup> (viz kapitola 5.3.1). **Tento doposud nikde nepublikovaný typ 3D nanostrukturované vrstvy bez NbO<sub>2</sub> přináší díky svému unikátnímu uspořádání potenciál pro zvýšení detekčních schopností u nově navrhovaných senzorů plynů.**

Jedním z hlavních požadavků na součástku nového mikrosenzoru plynů byla možnost jeho realizace a integrace s využitím běžně používaných mikroelektronických výrobních postupů. V rámci této práce byly navrženy a ověřeny tři varianty realizace horních elektrod pro nové uspořádání mikrosenzorů plynů s 3D citlivou nanovrstvou a vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami následované selektivním odleptáním AAO pro zpřístupnění polovodivých nanosloupků detekovaným plynům.

Jako první byla ověřena možnost přípravy horních elektrod technikou naprašování tenkých vrstev s následnou litografií a leptáním požadovaného motivu horních elektrod (viz kapitola 5.3.2). Jako podpůrná struktura pro drátové kontaktování horních elektrod měla sloužit vrstva Al anodizací přeměněná na mechanicky odolnou a elektricky nevodivou vrstvu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tato varianta přípravy nového uspořádání mikrosenzoru se ukázala pro vrstvy vyrobené technikou anodické oxidace kovů jako nevhodná z důvodu častého nežádoucího elektricky vodivého propojení mezi horní a spodní elektrodou způsobeného zejména defekty na rozhraní mezi 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou a vrstvou čistého Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pro překonání zmíněných nedostatků první varianty byla pro přípravu horní elektrody v rámci další varianty použita fotolitografická technika lift-off (viz kapitola 5.3.3). U této varianty bylo pro zvýšení elektrické izolace a mechanické odolnosti horní elektrody navrženo nanesení dodatečné horní vrstvy SiO<sub>2</sub> o tloušťce  $\sim 300$  nm s otvory umožňujícími následné propojení horní elektrody s citlivou vrstvou. Po provedení selektivního leptání Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostrukturované masky u tohoto typu uspořádání byla díky transparentnosti horní vrstvy SiO<sub>2</sub> ověřena možnost stanovení rychlosti podleptávání horní elektrody bez nutnosti destrukce zkoumaného vzorku pomocí SEM, EDX a optické analýzy, která se u vyrobených 3D nanovrstev pohybovala na úrovni  $\sim 1 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ .

Jako třetí varianta byla ověřena možnost přípravy perforované horní elektrody pomocí metody elektrochemické depozice Au skrze fotolitograficky strukturovanou masku s motivem horních elektrod. Díky této metodě se podařilo připravit mikrosenzory plynů s perforovanou horní elektrodou, jejíž mechanická odolnost se ukázala jako nedostatečná pro standardní mikroelektrotechnický proces drátového kontaktování (kapitola 5.3.3). Pro tuto variantu senzoru byla jako alternativní způsob kontaktování úspěšně použita metoda kontaktování pomocí Ag elektricky vodivého lepidla.

Pro účely charakterizace elektrických a detekčních vlastností připravených mikrosenzorů plynů byly substráty s funkčními vzorky rozděleny za pomoci laserového paprsku. Následně byla úspěšně ověřena i možnost jejich upevnění a elektrického propojení s využitím drátového kontaktování do standardního pouzdra TO-8. **V rámci předkládané práce tak byly otestovány doposud nikde nepublikované postupy výroby pokročilých mikrosenzoru plynů s 3D citlivou nanovrstvou umožňující i následný bezproblémový proces drátového kontaktování a tvorbu perforované horní elektrody.**

- 4) Pro stanovení základního elektrického chování vyrobených funkčních vzorků mikrosenzorů plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou byly proměřeny ampérvoltové charakteristiky, které odhalily asymetrickou závislost vodivosti způsobenou Schottkyho bariérou vzniklou na rozhraní Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nebo Au/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Pro statistický soubor naměřených průběhů rezistivity 3D nanostrukturované vrstvy připravené v rámci jednoho Si/SiO<sub>2</sub> substrátu byla stanovena reprodukovatelnost vyrobených mikrosenzorů plynů odpovídající variačnímu koeficientu 23,75 %. Na základě naměřených ampérvoltových charakteristik a použitím metody teplotní spektroskopie byla u vyráběných 3D nanovrstev typu Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> experimentálně stanovena šířka zakázaného pásu energií  $E_g = 2,36 \pm 0,05$  eV, která byla následně srovnána s výsledky simulací pásové struktury založenými na DFT v rámci práce provedenými na základě známých krystalografických konstant použitých struktur Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2,594 eV). Zjištěná šířka zakázaných pásů je pro obě metody v dobré shodě s v literatuře uváděnými hodnotami. Na základě výsledků provedené elektrochemické impedanční spektroskopie byl stanoven náhradní elektrický model vyrobeného mikrosenzoru plynů s 3D nanovrstvou Nb<sub>x</sub>O<sub>x</sub> a byla odhalena velká závislost dielektrických parametrů na teplotě a použitém pracovním napětí (viz kapitola 5.4.4).
- 5) Pro potřeby charakterizace detekčních schopností funkčních vzorků mikrosenzorů plynů byla v rámci práce navržena a realizována aparatura určená pro míchání požadovaných koncentrací plynů a umožňující automatizované měření ke stanovení základních parametrů těchto součástek (viz kapitola 4.3.6). Vyrobené mikrosenzory byly primárně testovány na detekci H<sub>2</sub> z důvodu možného budoucího uplatnění připravených senzorů ve stále se rozvíjejícím odvětví energetiky a s ním souvisejících vodíkových palivových článků. Byl zkoumán vliv struktury, složení citlivé vrstvy a uspořádání horní elektrody na detekční schopnosti vyrobených mikrosenzorů se zaměřením na citlivost, rychlost odezvy a rychlost zotavení. V rámci charakterizací byla prokázána schopnost detekce H<sub>2</sub>, která potvrdila potenciál vyrobených 3D nanostrukturovaných citlivých vrstev z Nb<sub>x</sub>O<sub>x</sub> jako vhodného materiálu pro uvažované senzorické aplikace.

**Z pohledu detekčních schopností zkoumaných 3D nanostruktur byly v rámci předkládané práce učiněny následující nové poznatky.** Senzory založené na 3D nanostrukturovaných vrstvách typu Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> v porovnání se senzory s vrstvou Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+NbO<sub>2</sub> dosahovaly při detekci plynu 1000 ppm H<sub>2</sub> minimálně 1,5× vyšší odezvy. Nejvyšší odezvy  $S = 13,87$  ( $S = R_a \cdot R_g^{-1}$ ) při detekci 1000 ppm H<sub>2</sub> dosahoval mikrosenzor plynů s 3D nanovrstvou Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> žíhaný ve vzduchové atmosféře. Nejvyšší rychlosti odezvy/regenerace (~0,7 min/~7,8 min) z uvedených senzorů dosahovaly mikrosenzory s elektrochemicky deponovanou Au perforovanou horní elektrodou, což lze přisoudit zejména rychlé výměně atmosféry v okolí citlivé vrstvy díky snadnější difuzi plynů, což je i v souladu s výsledky simulací uvedenými v kapitole 5.2.3. Optimální pracovní teplota 3D nanovrstvy Nb<sub>x</sub>O<sub>x</sub> pro detekci H<sub>2</sub> byla stanovena v rozsahu od 170 do 230 °C. V porovnání s komerčním senzorem TGS 822 od firmy Figaro byla odezva vyrobených mikrosenzorů plynů na H<sub>2</sub> o dva řády nižší, ale bylo dosaženo lepších parametrů rychlosti ustavení výchozí rezistivity citlivé vrstvy v atmosféře čistého syntetického vzduchu po přivedení napájecího napětí a také vyšší rychlosti regenerace po snížení koncentrace detekovaného plynu. Kromě detekce vodíku byla u zkoumaných senzorů zjištěna i dobrá odezva na amoniak (NH<sub>3</sub>), ale zato nepatrná odezva na metan (CH<sub>4</sub>), což značí částečnou

selektivitu. Dosažené výsledky jsou srovnatelné s výsledky běžně vyráběných 2D nanostrukturovaných senzorů plynů udávaných v literatuře. Za účelem porovnání detekčních vlastností 3D nanovrstev  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  s jiným typem polovodivého materiálu byly v rámci práce připraveny funkční vzorky mikrosenzorů plynů s 3D nanostrukturovanou vrstvou  $\text{WO}_3$ , které vykazovaly srovnatelné detekční schopnosti.

**Na základě unikátní metody charakterizace mikrosenzorů plynů spočívající v možnosti detekce plynů s 3D nanovrstvou v AAO a se selektivně odleptanou AAO byly v rámci předkládané práce predikovány dva možné mechanismy uplatňující se během detekce plynů: pro senzory s nanosloupky obklopenými AAO lze uvažovat detekci odehrávající se na rozhraní mezi tenkou horní elektrodou a vrcholky nanosloupků, kde je převážně ovlivňována šířka zde vzniklé Schottkyho bariéry a u senzorů se selektivně odleptanou AAO lze pak uvažovat do celkové změny vodivosti i vliv adsorpce molekul plynů na povrchu nanosloupků (viz kapitola 5.5.3). Tato v práci uvedená a doposud nikým nepublikovaná metoda charakterizace detekčních vlastností může mít zásadní přínos pro studium fundamentálních procesů probíhajících na rozhraních nanostruktur během detekce plynů.**

V rámci předkládané práce bylo dosaženo všech vytyčených cílů (viz kapitola 3), které vedly k vytvoření nových mikrosenzorických struktur využívajících 3D nanostrukturovaných vrstev oxidů kovů a zároveň byly vyvinuty nové postupy vhodné pro konstrukci pokročilých mikrosenzorů plynů s využitím stávajících technologií. Techniky a materiály použité v této práci jsou vhodné pro vývoj technologicky jednoduchého, ekonomického a pro životní prostředí ohleduplného řešení mikro- a nanosoučástek, kde použití definovaných nanokanálek pro nosiče náboje a povrchové reakce může přinést značné výhody. U vyrobených funkčních vzorků mikrosenzorů plynů byl ověřen potenciál jejich dalšího vývoje a širokého uplatnění v nejrůznějších aplikacích.

Výstupy práce byly částečně prezentovány v rámci publikačních aktivit na několika českých i zahraničních konferencích a v časopisech uvedených na konci seznamu použité literatury. V průběhu řešení disertační práce byly dosažené výsledky ve spoluautorství s Dr. Mozalem publikovány ve 2 impaktovaných časopisech [141] (IF: 4,758) a [147] (IF: 8,262). Do budoucna se počítá s uveřejněním doposud nikde nepublikovaných poznatků týkajících se unikátních struktur mikrosenzoru plynů s horní  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvou vhodné pro standardní mikrotechnologický proces drátového kontaktování.

Řešení disertační práce položilo základy budoucího výzkumu dalších perspektivních možností a aplikací, které již vzhledem k zaměření dílčích cílů nebyly v práci hlouběji rozpracovány, ale v budoucnosti si jistě zaslouží více pozornosti. I přes množství v rámci předkládané práce dosažených výsledků je problematika materiálů a senzorů plynů velice rozsáhlá a nabízí mnoho možností pro další směřování výzkumu. Neustále probíhající intenzivní výzkum přípravy uspořádaných polí nanosloupků složených ze stabilních struktur  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  s reprodukovatelnou morfologií a chováním stále představuje výzvu. Tento materiál je velice polymorfní a dosud bylo zjištěno 8 stabilních krystalografických fází, přičemž každá má jiné elektrické vlastnosti. Uspořádání senzorů navržené v této práci je jistě možné využít při konstrukci senzorů i s jinými anodicky připravenými materiály, jako jsou  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , které mohou jejich zapojením přinést pro tuto strukturu vyšší stabilitu i citlivost na detekované plyny. Dále lze vylepšit topologii a rozměrové parametry vyrobených struktur tak, aby menší

velikost vyrobených elektrod přispěla ke zvýšení rychlosti odezvy/zotavení. Zmenšení struktur by šlo dosáhnout například s využitím litografie využívající přímý zápis laserovým paprskem tzv. DWL (z ang. Direct Writing Laser), který umožňuje vytvořit struktury s rozlišením až 0,6  $\mu\text{m}$ . Dále by bylo možné ověřit možnost odstranění volně stojících nanosloupků nezapojených do procesu detekce plynů pomocí ultrazvukové energie a zlepšit tak přístup detekovaného plynu k citlivé vrstvě. Kromě rozsáhlého výzkumu v materiálové oblasti citlivé vrstvy a její optimalizaci lze navázat na položené základy mikrofluidních simulací a provést rozsáhlejší a přesnější experimentální ověřování zde publikovaných teoretických výsledků. Na základě zjištěných poznatků a parametrů se také nabízí možnost realizace komplexnějšího modelu mikrosenzoru v prostředí COMSOL Multiphysics, který by kromě mikrofluidních modelů zahrnoval i vodivostní modely polovodičových struktur a povrchových chemických reakcí a umožnil tak simulovat odezvu mikrosenzoru plynů v závislosti na navržené struktuře, použitém materiálu a detekovaném plynu, a který by tak mohl zásadně přispět do základního výzkumu senzorů plynů.

## Seznam použitých symbolů a zkratk

$L_D$	Debyeova délka [m]
$\epsilon_0$	permitivita vakua ( $8,854187 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ )
$k_B$	Boltzmannova konstanta ( $1,380648 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ )
$T$	absolutní teplota [K]
$n_0$	koncentrace nosičů náboje [-]
$e$	elementární náboj ( $1,602176 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ )
$D$	průměr [m]
$\sigma$	měrná elektrická vodivost [ $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
$\rho$	měrná elektrická rezistivita [ $\Omega \cdot \text{m}$ ]
$K_n$	Knudsenovo číslo [-]
$R_a$	rezistivita citlivé vrstvy vystavené pouze syntetickému vzduchu [ $\Omega$ ]
$R_g$	rezistivita citlivé vrstvy vystavené koncentraci detekovaného plynu [ $\Omega$ ]
$S$	odezva senzoru plynů ( $S = R_a \cdot R_g^{-1}$ ) [-]
$t$	čas [s]
$Q_s$	povrchový náboj [C]
$l_D$	šířka depletiční oblasti [m]
$L$	charakteristický rozměr soustavy [m]
$\Delta V$	výška povrchové potenciálové bariéry [eV]
$\epsilon$	relativní permitivita [-]
$E_A$	aktivační energie vodivosti [eV]
$T_{\max}$	optimální pracovní teplota senzoru plynů pro konkrétní plyn [K]
$E_C$	poloha vodivostního pásu [eV]
$E_F$	poloha Fermiho hladiny [eV]
$E_V$	poloha valenčního pásu [eV]
$r_E$	efektivní rádius [m]
$E_g$	šířka zakázaného pásu energií [eV]
$\theta$	koncentrace adsorbovaného plynu [ $\text{molekul} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]
$p$	tlak [Pa]
$k_L$	adsorpční koeficient [-]
$\theta_{\max}$	adsorbované množství molekul potřebné k pokrytí povrchu monovrstvou [ $\text{molekul} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]
$\Delta E_A$	aktivační energie desorpce [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$\Delta H_{\text{chem}}$	reakční teplo chemisorpce [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$k_{\text{Ads}}$	rychlostní konstanta adsorpce [-]
$k_{\text{Des}}$	rychlostní konstanta desorpce [-]
$D_K$	Knudsenova difuzní konstanta [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$m$	hmotnost molekuly plynu [kg]
$R_m$	univerzální plynová konstanta ( $8314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
$C_A$	koncentrace detekovaného plynu [-]
$d$	charakteristický rozměr molekuly [m]
$\lambda$	střední volná dráha molekuly plynu [m]



<b><math>\vec{F}</math></b>	vektor síly [N]
<b><math>\vec{p}</math></b>	vektor hybnosti [ $\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
<b><math>\vec{v}</math></b>	vektor rychlosti [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
<b><math>\vec{q}</math></b>	vektor souřadnic [m]
<b><math>v</math></b>	rychlost částice [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]

<b>1D</b>	jednorozměrný
<b>2D</b>	dvojměrný
<b>3D</b>	trojměrný
<b>AAO</b>	porézní oxid hlinitý (angl. Anodic Aluminum Oxide)
<b>AFM</b>	mikroskopie atomárních sil (angl. Atomic Force Microscopy)
<b>ALD</b>	depozice atomových vrstev (angl. Atomic Layer Deposition)
<b>CFD</b>	simulace proudění tekutin (angl. Computational Fluid Dynamics)
<b>CSV</b>	formát textového souboru s hodnotami oddělenými čárkami (angl. Comma-Separated Values)
<b>CVD</b>	chemická depozice z plynné fáze (angl. Chemical Vapor Deposition)
<b>DFT</b>	teorie hustoty funkcionalů (angl. Density Functional Theory)
<b>DOS</b>	hustota stavů (angl. Density of States)
<b>DSMC</b>	přímá Monte-Carlo simulace (angl. Direct Simulation Monte Carlo)
<b>EDX</b>	energieově disperzní spektroskopie (angl. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)
<b>FEM</b>	metoda konečných prvků (angl. Finite Element Method)
<b>FET</b>	tranzistor řízený elektrickým polem (angl. Field-Effect Transistor)
<b>GLAD</b>	technika naprašování pod úhlem (angl. Glancing Angle Deposition)
<b>IBAD</b>	naprašování s asistencí iontového svazku (angl. Ion Beam Assisted Deposition)
<b>IR</b>	infračervené záření (angl. InfraRed)
<b>IR</b>	infračervené (angl. InfraRed)
<b>MD</b>	molekulární dynamické simulace (angl. Molecular Dynamics)
<b>MEMS</b>	mikroelektromechanický systém (angl. MicroElectroMechanical Systems)
<b>MOX</b>	oxid kovů (angl. Metal OXide)
<b>RF</b>	vysokofrekvenční (angl. Radio-Frequency)
<b>RTG</b>	Rentgenové záření
<b>SEM</b>	skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie (angl. Scanning Electron Microscopy)
<b>TDS</b>	teplotní desorpční spektroskopie (angl. Thermal Desorption Spectroscopy)
<b>TGS</b>	Taguchiho senzor
<b>TPD</b>	teplotně programovaná desorpce (angl. Temperature Programmed Desorption)
<b>UV</b>	ultrafialové (angl. UltraViolet)
<b>VLS</b>	metoda přípravy pára-kapalina-tuhá látka (angl. Vapor-Liquid-Solid)
<b>XRD</b>	rentgenová difrakční analýza (angl. X-Ray Diffraction)

## Seznam tabulek

<b>Tabulka 2.1:</b> Nejčastěji používané oxidy kovů pro přípravu polovodivých senzorů plynů dle konkrétních aplikací [27].	20
<b>Tabulka 2.2:</b> Přehled základních struktur oxidů kovů se znázorněním změny pásových modelů v důsledku chemisorpce $O_2$ a s ekvivalentními elektrickými modely [17].	25
<b>Tabulka 2.3:</b> Šířky zakázaného pásu u polovodivých materiálů běžně používaných pro detekci plynů [16].	29
<b>Tabulka 2.4:</b> Elektrická vodivost některých materiálů pro detekci plynů [16].	29
<b>Tabulka 2.5:</b> Detekční schopnosti polovodivých senzorů plynů založených na (2D) nanostrukturách různých oxidů kovů [107].	38
<b>Tabulka 4.1:</b> Přehled režimů proudění v závislosti na hodnotě Knudsenova čísla [110,111].	41
<b>Tabulka 4.2:</b> Parametry použité při naprašování vrstev Nb a Al metodou IBAD.	45
<b>Tabulka 4.3:</b> Parametry naprašování tenkých vrstev připravených na vysokovakuové magnetonové naprašovače BESTEC.	50
<b>Tabulka 4.4:</b> Nastavení kontaktovací stanice HB16 během kontaktování funkčního vzorku nanostrukturovaného senzoru plynů na pouzdro TO-8.	52
<b>Tabulka 5.1:</b> Parametry molekul plynů použitých pro mikrofluidní simulace [58].	63
<b>Tabulka 5.2:</b> Konstanty získané po lineárním proložení závislosti rezistivity ( $\ln(R)$ ) 3D nanostrukturovaných vrstev $Nb_2O_5$ na teplotě ( $T^{-1}$ ) pro jednotlivá napětí a tomu odpovídající vypočtená šířka zakázaného pásu energií $E_g$ .	116
<b>Tabulka 5.3:</b> Mřížkové parametry vybraných $Nb_xO_x$ krystalů získané z uvedených literárních zdrojů a odpovídající šířky zakázaného pásu energií odvozených na základě DMol <sup>3</sup> DFT simulací.	117
<b>Tabulka 5.4:</b> Parametry náhradního elektrického modelu součástky mikrosenzoru plynů využívajícího 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvu $Nb_2O_5$ s dodatečnou $SiO_2$ izolační vrstvou a naprašovanou Au horní elektrodou nalezené na základě naměřených frekvenčních závislostí v programu EIS Spectrum Analyser 1.0.	121
<b>Tabulka 5.5:</b> Parametry funkčních vzorků mikrosenzorů plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou oxidů kovů a komerčního senzoru TGS 822.	132

## Seznam obrázků

<b>Obrázek 1.1:</b> Základní vědecké disciplíny, které naleznou uplatnění při výzkumu mikrosenzorů plynů založených na 3D nanostrukturovaných polovodičových materiálech. ....	12
<b>Obrázek 2.1:</b> Typická struktura polovodičového senzoru plynů. ....	14
<b>Obrázek 2.2:</b> Typický průběh odezvy polovodičového senzoru plynů při detekci plynu a následné regeneraci. ....	15
<b>Obrázek 2.3:</b> Schematické znázornění vzniku potenciálové bariéry mezi dvěma nanokrystaly. Přítomnost kyslíku na povrchu krystalu zvyšuje velikost potenciálové bariéry (vlevo). Část adsorbovaných atomů kyslíku je uvolněna díky reakci s redukcujícím plynem (vpravo) [8,10,14]. ....	16
<b>Obrázek 2.4:</b> Diagram znázorňující procesy probíhající během detekce plynů a jejich vliv na detekční parametry polykrystalických oxidů kovů [16]. ....	18
<b>Obrázek 2.5:</b> Schéma senzoru plynů s polovodičovými oxidy kovů vybaveného filtrem pro zvýšení selektivity senzoru. ....	19
<b>Obrázek 2.6:</b> Schematické znázornění detekce plynů na kompaktní vrstvě (vlevo) a porézní vrstvě (vpravo). ..	21
<b>Obrázek 2.7:</b> Typická zvonovitá křivka závislosti citlivosti senzoru plynů s polovodičovými oxidy kovů na pracovní teplotě [15]. ....	21
<b>Obrázek 2.8:</b> Vliv velikosti zrn na transport nosičů náboje u zrnitých oxidů kovů [7,15]. ....	22
<b>Obrázek 2.9:</b> Znázornění možného propojení jednotlivých zrn polykrystalických oxidů kovů a jeho potenciální ovlivnění vodivosti v důsledku adsorpce detekovaného plynu [16]. ....	23
<b>Obrázek 2.10:</b> Vliv velikosti zrn $\text{SnO}_2$ na citlivost senzoru plynů při detekci 800 ppm $\text{H}_2$ a 800 ppm CO ve vzduchu při teplotě 300 °C [33]. ....	23
<b>Obrázek 2.11:</b> Znázornění změny geometrie propojení mezi zrny v důsledku žhání. Struktura těsně po depozici citlivé vrstvy (vlevo) a struktura po žhání za vysoké teploty (vpravo)[5]. ....	24
<b>Obrázek 2.12:</b> Změna tvaru zrn $\text{In}_2\text{O}_3$ v různých stádiích žhání: a) $d \sim 50$ nm, po depozici; b) $d \sim 200$ nm, po depozici; c) $d \sim 200$ nm, po depozici, $T_{\text{žhání}} = 1100$ °C [35]. ....	24
<b>Obrázek 2.13:</b> Schematické znázornění vzniku depleční oblasti o tloušťce $L_D$ na povrchu nanodrátku o poloměru $D$ pro případy kdy $D \gg 2L_D$ , $D > 2L_D$ a $D \sim 2L_D$ [43]. ....	25
<b>Obrázek 2.14:</b> Přehled nejčastěji používaných druhů jednorozměrných (1-D) nanostruktur oxidů kovů: (a) nanodrátky a nanotyčinky; (b) nanotrubička s kovovou nebo polovodičovou vyplní; (c) nanotrubičky a duté nanodrátky; (d) heterostrukтуры; (e) nanopásky; (f) heteronanopásky; (g) nanostromečky; (h) hierarchické nanostrukтуры; (i) sestavy z nanokuliček; (j) nanopružinky [36]. ....	27
<b>Obrázek 2.15:</b> Schematické znázornění vlivu kovové katalytické částice na adsorpci kyslíkových iontů na povrchu $\text{SnO}_2$ a odpovídající pásový diagram [53]. ....	28
<b>Obrázek 2.16:</b> Schematické znázornění procesů detekce molekuly plynu na povrchu citlivé vrstvy senzoru plynů. ....	30
<b>Obrázek 2.17:</b> Tvar Langmuirovy izotermy [58,61]. ....	31
<b>Obrázek 2.18:</b> Lennard-Jonesův model závislosti potenciální energie interakce dvou neutrálních molekul na vzdálenosti jejich středů (vlevo) a typické isobary fyzisorpce a chemisorpce (vpravo)[62]. ....	31
<b>Obrázek 2.19:</b> Základní struktura senzoru plynů s vrstvou $\text{SnO}_2$ Taguchiho typu [11]. ....	34
<b>Obrázek 2.20:</b> Schéma uspořádání tlustovrstvého nebo tenkovrstvého polovodičového senzoru plynů připraveného na $\text{Al}_2\text{O}_3$ substrátu [11]. ....	34
<b>Obrázek 2.21:</b> Typické uspořádání MEMS senzoru plynů využívajícího mikro-obrobeného topného elementu (micro-hotplate) umístěného na tenké vrstvě $\text{SiO}_2$ [11]. ....	35

<b>Obrázek 2.22:</b> Schematické znázornění senzoru plynů využívajícího pole přímo rostlých nanodrátků mezi elektrodami (vlevo) a SEM snímek citlivé vrstvy ZnO nanodrátků (vpravo) [82].	36
<b>Obrázek 2.23:</b> SEM snímky nanostrukturovaných povrchů citlivé vrstvy senzorů plynů připravených metodou CVD v podobě SnO <sub>2</sub> nanotrubiček (vlevo) [83] a Pd „kyticíček“ (vpravo) [84].	36
<b>Obrázek 2.24:</b> Schematické znázornění senzoru plynů s dispergovanými nanočásticemi (vlevo) a SEM snímek povrchu s Ag nanodrátky nanesenými z vodného roztoku určeného pro detekci NH <sub>3</sub> (vpravo) [86].	36
<b>Obrázek 2.25:</b> Uspořádání senzoru plynů s jedním nanodrátkem z oxidů kovů jako FET (vlevo) a SEM snímek jednoho nanodrátku z SnO <sub>2</sub> ukotveného pomocí FIB (vpravo)[94].	37
<b>Obrázek 2.26:</b> Schematické znázornění uspořádání senzoru plynů s litograficky nanostrukturovanými materiály (vlevo) a SEM snímek pole nanosloupků ZnO pokrytého SnO <sub>2</sub> a Pd (vpravo) [101].	37
<b>Obrázek 2.27:</b> Schematické znázornění uspořádání senzoru se samouspořádanou nanostrukturovanou vrstvou (vlevo) a SEM snímek realizovaného povrchu TiO <sub>2</sub> citlivé vrstvy (vpravo) [103].	38
<b>Obrázek 4.1:</b> XRD analýza složení Nb <sub>x</sub> O <sub>x</sub> nanostrukturovaných sloupků po odleptání aluminy žíhané při 550 °C (vlevo) ve vzduchu, (vpravo) ve vakuu (doba žíhání 2 h při tlaku 10 <sup>-5</sup> Pa) [116].	43
<b>Obrázek 4.2:</b> IBAD naprašovačka od firmy BESTEC.	45
<b>Obrázek 4.3:</b> Schematické znázornění jednotlivých kroků vytváření uspořádaného pole nanosloupků z oxidu niobu metodou anodické oxidace.	46
<b>Obrázek 4.4:</b> Návrh teflonové elektrochemické anodizační cely navržené Dr. Mozalemem určené k přípravě citlivých vrstev o průměru 14 mm.	47
<b>Obrázek 4.5:</b> Aparatura pro výrobu citlivé vrstvy senzoru plynů pomocí anodické oxidace.	47
<b>Obrázek 4.6:</b> Snímek virtuálního panelu aplikace pro interaktivní řízení a záznam průběhu anodizačních procesů.	48
<b>Obrázek 4.7:</b> Jednotlivé kroky lift-off procesu strukturování tenkých vrstev.	49
<b>Obrázek 4.8:</b> Laminární box s vybavením pracoviště fotolitografie (vlevo) a UV osvitová jednotka MEGA AZ 210 (vpravo).	50
<b>Obrázek 4.9:</b> Pracoviště pro selektivní leptání oxidu hlinitého.	51
<b>Obrázek 4.10:</b> Rastrovací elektronový mikroskop MIRA II/LMU s instalovaným detektorem EDX X-Max 50 (vlevo) a pohled do komory mikroskopu během analýzy vzorku (vpravo).	53
<b>Obrázek 4.11:</b> Hrotové zařízení CASCADE M150 (vlevo) a detail vyhřívací platformy (vpravo).	54
<b>Obrázek 4.12:</b> Snímek virtuálního panelu aplikace pro stanovení dielektrických vlastností vzorků pomocí LCR analyzátoru E4980A.	54
<b>Obrázek 4.13:</b> Pracoviště pro charakterizaci senzorů plynů.	55
<b>Obrázek 4.14:</b> Schematické znázornění aparatury pro charakterizaci senzorů plynů.	55
<b>Obrázek 4.15:</b> Komora o objemu 32 ml pro charakterizaci senzorů plynů v pouzdrech TO-8 a kompatibilních.	57
<b>Obrázek 4.16:</b> Výsledky simulací dynamiky proudění v komoře pro charakterizaci senzorů plynů s objemem 32 ml provedené v programu ANSYS R15. a) až c) vývoj koncentrace plynů po přivedení CO <sub>2</sub> , d) teplotní poměry v komoře po ustálení průtoku plynu.	57
<b>Obrázek 4.17:</b> Komora o objemu 126 ml pro charakterizaci funkčních vzorků senzorů plynů bez nutnosti pouzdření.	58
<b>Obrázek 4.18:</b> Snímek obrazovky virtuálního panelu vytvořeného v prostředí LabView pro ovládání stanice pro charakterizaci senzorů plynů.	59
<b>Obrázek 5.1:</b> Vizualizace návrhu nového uspořádání mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou z Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nanosloupků ukotvených v tenké vrstvě NbO <sub>2</sub> (vlevo) a Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nanosloupků ukotvených přímo na spodní Nb elektrodě (vpravo).	61

<b>Obrázek 5.2:</b> Uvažované možné varianty horní elektrody: a) široká elektroda; b) úzká elektroda; c) perforovaná elektroda. ....	62
<b>Obrázek 5.3:</b> SEM snímky Pt kontaktovací plošky horní elektrody umístěné na poli nanosloupků z Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> poškozených při pokusu o kontaktování. ....	62
<b>Obrázek 5.4:</b> Maxwell-Boltzmanovo rozložení rychlostí molekul vybraných plynů při teplotách 300 a 500 K. ....	64
<b>Obrázek 5.5:</b> Charakteristické rozměry 3D nanostrukturovaných vrstev pole nanosloupků Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> použité pro sestavení modelů mikrofluidních simulací (v nanometrech). ....	65
<b>Obrázek 5.6:</b> Ukázka počáteční fáze DSMC pro 10 000 molekul plynu CH <sub>4</sub> s rychlostí splňující podmínku Maxwell-Boltzmanova rozložení a pohybujících se u povrchu 3D nanostruktury bez horní elektrody při teplotě 300 K. ....	65
<b>Obrázek 5.7:</b> Vizualizace relativní obsazenosti povrchu 3D nanostrukturované vrstvy bez horní elektrody molekulami plynu CH <sub>4</sub> v ustáleném stavu získané na základě výsledků DSMC provedené v programu COMSOL Multiphysics při teplotě 500 K (detailní pohled ve směru osy x). ....	66
<b>Obrázek 5.8:</b> Vizualizace relativní obsazenosti povrchu 3D nanostrukturované vrstvy bez horní elektrody molekulami plynu CH <sub>4</sub> v ustáleném stavu získané na základě výsledků DSMC provedené v programu COMSOL Multiphysics při teplotě 500 K. ....	66
<b>Obrázek 5.9:</b> Vizualizace relativní obsazenosti povrchu 3D nanostrukturované vrstvy překryté horní elektrodou molekulami plynu CH <sub>4</sub> v ustáleném stavu získané na základě výsledků DSMC provedené v programu COMSOL Multiphysics při teplotě 500 K. ....	67
<b>Obrázek 5.10:</b> Vizualizace relativní obsazenosti povrchu nanoporézní vrstvy s póry o průměru 60 nm bez horní elektrody molekulami plynu CH <sub>4</sub> v ustáleném stavu získané na základě výsledků DSMC provedené v programu COMSOL Multiphysics při teplotě 500 K. ....	67
<b>Obrázek 5.11:</b> Síťové modely pro jednotlivá uspořádání senzorů plynů a) 3D nanostrukturovaná vrstva s plnou horní elektrodou (1387 domén), b) 3D nanostrukturovaná vrstva s perforovanou horní elektrodou (4921 domén) a c) nanoporézní struktura bez horní elektrody s póry o průměru 60 nm (33015 domén), kde barva odpovídá velikosti uvažovaných domén. ....	68
<b>Obrázek 5.12:</b> 2D vizualizace průběhu difuze plynu CH <sub>4</sub> pod plnou elektrodou o šířce 50 μm v čase po přivedení požadované koncentrace získaná na základě výsledků simulace v programu COMSOL Multiphysics za podmínek pracovní teploty senzoru 500 K, teplotě okolní atmosféry 300 K a tlaku okolní atmosféry 101,325 kPa. ....	69
<b>Obrázek 5.13:</b> Koncentrační profil plynu CH <sub>4</sub> pod plnou elektrodou o šířce 50 μm v závislosti na čase získaný na základě výsledků simulace provedené v programu COMSOL Multiphysics za podmínek pracovní teploty senzoru 500 K, teplotě okolní atmosféry 300 K a tlaku okolní atmosféry 101,325 kPa. ....	69
<b>Obrázek 5.14:</b> 2D vizualizace časového průběhu difuze plynu CH <sub>4</sub> pod perforovanou elektrodou o šířce 50 μm a otvory o průměru 150 nm získaná na základě výsledků simulace provedené v programu COMSOL Multiphysics za podmínek pracovní teploty senzoru 500 K, teplotě okolní atmosféry 300 K a tlaku okolní atmosféry 101,325 kPa. ....	70
<b>Obrázek 5.15:</b> Koncentrační profil plynu CH <sub>4</sub> pod perforovanou elektrodou o šířce 50 μm a otvory o průměru 150 nm v závislosti na čase získaný na základě výsledků simulace provedené v programu COMSOL Multiphysics za podmínek pracovní teploty senzoru 500 K, teplotě okolní atmosféry 300 K a tlaku okolní atmosféry 101,325 kPa. ....	70
<b>Obrázek 5.16:</b> 2D vizualizace časového průběhu difuze plynu CH <sub>4</sub> do nanoporézní vrstvy reprezentované idelizovanými póry o průměru 60 nm získaná na základě výsledků simulace provedené v programu COMSOL Multiphysics za podmínek pracovní teploty senzoru 500 K, teplotě okolní atmosféry 300 K a tlaku okolní atmosféry 101,325 kPa. ....	71
<b>Obrázek 5.17:</b> Časový vývoj koncentračního profilu plynu CH <sub>4</sub> v závislosti na hloubce póru nanoporézní vrstvy reprezentované idelizovanými póry o průměru 60 nm získaný na základě výsledků simulace provedené v programu COMSOL Multiphysics za podmínek pracovní teploty senzoru 500 K, teplotě okolní atmosféry 300 K a tlaku okolní atmosféry 101,325 kPa. ....	71



<b>Obrázek 5.18:</b> Relativní obsazenost povrchu citlivé vrstvy molekulami CH <sub>4</sub> v čase po přivedení detekovaného plynu pro vybraná uspořádání senzoru plynů. ....	72
<b>Obrázek 5.19:</b> SEM snímek profilu křemíkového substrátu s naprášenou dvojvrstvou Al/Nb (vlevo) a povrch dvojvrstvy Al/Nb před anodizací (vpravo). ....	73
<b>Obrázek 5.20:</b> Časové průběhy napětí a proudu první anodizace dvojvrstvy Al (600 nm)/Nb (200 nm) při přípravě 3D nanostrukturované vrstvy Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +NbO <sub>2</sub> (vlevo) a 3D nanostrukturované vrstvy Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (vpravo). ....	74
<b>Obrázek 5.21:</b> SEM snímek povrchu Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> masky vytvořené po prvním kroku anodizace dvojvrstvy Al/Nb pro 3D nanostrukturovanou vrstvu Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +NbO <sub>2</sub> (vlevo) a pro 3D nanostrukturovanou vrstvu Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (vpravo). ....	74
<b>Obrázek 5.22:</b> Časové průběhy napětí a proudu reanodizace dvojvrstvy Al (600 nm)/Nb (200 nm) při přípravě 3D nanostrukturované vrstvy Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +NbO <sub>2</sub> (vlevo) a 3D nanostrukturované vrstvy Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (vpravo). ....	75
<b>Obrázek 5.23:</b> Vzorek 3D nanostrukturované vrstvy Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> o průměru 1,48 cm na křemíkovém substrátu o rozměrech 2 × 2 cm upevněný v anodizační cele (vlevo) a v Petriho misce (vpravo). ....	75
<b>Obrázek 5.24:</b> SEM snímek povrchu Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> masky s vrcholy nanosloupků z Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> vytvořených v druhém kroku reanodizace dvojvrstvy Al/Nb pro 3D nanostrukturovanou vrstvu Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +NbO <sub>2</sub> (vlevo) a pro 3D nanostrukturovanou vrstvu Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (vpravo). ....	76
<b>Obrázek 5.25:</b> SEM snímek profilu připravené 3D nanostrukturované vrstvy Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +NbO <sub>2</sub> bez AAO (vlevo) a 3D nanostrukturované vrstvy Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> s AAO (vpravo). ....	77
<b>Obrázek 5.26:</b> Schematické znázornění uspořádání mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturované vrstvě Nb <sub>x</sub> O <sub>x</sub> s naprašovanou horní elektrodou (vlevo) a po následném selektivním odleptání AAO a kontaktování (vpravo). ....	78
<b>Obrázek 5.27:</b> SEM snímek detailu rozhraní vzniklého po anodizaci a následné reanodizaci dvojvrstvy Al/Nb s rozdílnými průměry anodizační cely (vlevo) a SEM snímek ilustrující sesouhlasení navržené fotomasky použité při výrobě horních elektrod (vpravo). ....	78
<b>Obrázek 5.28:</b> Držák substrátů s upevněnými vzorky s 3D nanostrukturovanými vrstvami Nb <sub>x</sub> O <sub>x</sub> připravených pro depozici vrstvy NiCr/Au (vlevo) a stejné vzorky s deponovanou NiCr/Au vrstvou a část vzorků s již vytvořenými horními elektrodami pomocí fotolitografie (vpravo). ....	79
<b>Obrázek 5.29:</b> SEM analýza povrchu výsledné struktury mikrosenzorů plynů využívajících 3D nanostrukturovaných citlivých vrstev s naprášenou Au horní elektrodou před selektivním leptáním AAO (vlevo) a s detailem horní elektrody (vpravo). ....	80
<b>Obrázek 5.30:</b> SEM analýza povrchu vzorku mikrosenzoru plynů s Au naprášenou horní elektrodou po litografických procesech před leptáním AAO (vlevo) a Au naprášená horní elektroda na povrchu 3D nanostrukturované vrstvy Nb <sub>x</sub> O <sub>x</sub> po 1 h selektivního leptání AAO (vpravo). ....	80
<b>Obrázek 5.31:</b> SEM analýzy povrchu funkčních vzorků mikrosenzoru plynů založených na 3D nanostrukturovaných vrstvách s naprašovanou NiCr/Au horní elektrodou a zjištěné strukturální nedostatky: defekty v podpůrné izolační vrstvě zjištěné u vzorků před leptáním AAO (vlevo) a ukázka delaminace Au elektrody od podpůrné struktury zjištěného po 10 h selektivního leptání AAO (vpravo). ....	81
<b>Obrázek 5.32:</b> Schematické znázornění jednotlivých kroků výrobního procesu funkčního vzorku mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturovaných vrstvách Nb <sub>x</sub> O <sub>x</sub> s vrchní izolační vrstvou SiO <sub>2</sub> a vertikálně nad sebou umístěnými elektrodami. ....	83
<b>Obrázek 5.33:</b> Návrh struktury jednotlivých vrstev mikrosenzoru plynů využívajícího 3D nanostrukturovanou vrstvu s dodatečně naprašovanou izolační vrstvou SiO <sub>2</sub> a horní elektrodou (vlevo) a detail ¼ této struktury (vpravo). ....	84
<b>Obrázek 5.34:</b> Masky použité pro strukturalizaci tenkých vrstev funkčních vzorků mikrosenzorů plynů založených na 3D nanostrukturovaných citlivých vrstvách s dodatečnou izolační vrstvou SiO <sub>2</sub> a vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami. Maska pro přípravu horní izolační vrstvy SiO <sub>2</sub> (vlevo) a maska pro přípravu Au nebo Pt horních elektrod a kontaktovacích plošek (vpravo). ....	85

- Obrázek 5.35:** SEM snímek profilu naneseného fotorezistu určeného pro lift-off proces (vlevo) a snímek fotorezistu naneseného na substrátu přes oblast citlivé vrstvy a oblast Al vrstvy připraveného pro depozici SiO<sub>2</sub> pořízený na optickém mikroskopu s dvacetinásobným zvětšením (vpravo). ..... 86
- Obrázek 5.36:** SEM snímek substrátu v oblasti Al vrstvy s naneseným fotorezistem před depozicí tenké horní vrstvy SiO<sub>2</sub> (vlevo) a SEM snímek substrátu v oblasti Al vrstvy s již deponovanou tenkou vrstvou SiO<sub>2</sub> o tloušťce 300 nm připravené pro lift-off proces (vpravo). ..... 86
- Obrázek 5.37:** Kvalita vyvolané masky z fotorezistu před depozicí horních kontaktů připravené na vzorku pro testování kvality SiO<sub>2</sub> naprašovaných vrstev (vlevo) a snímek fotorezistu naneseného na substrátu s 3D nanostrukturovanou vrstvou a již deponovanou a opracovanou vrstvou SiO<sub>2</sub> určeného pro přípravu mikrosenzorů plynů (vpravo). ..... 87
- Obrázek 5.38:** Výsledky elektrické charakterizace naprášené SiO<sub>2</sub> vrstvy o tloušťce 200 nm pro různé plochy Au kontaktů. Naměřená ampérvoltová charakteristika (vlevo) a odpovídající závislost rezistivity SiO<sub>2</sub> vrstvy na napětí (vpravo). ..... 87
- Obrázek 5.39:** Počty vyhovujících kontaktů dle provedených ampérvoltových charakteristik v závislosti na tloušťce izolační vrstvy naprášeného SiO<sub>2</sub> a rozměru Au kontaktovacích plošek. .... 88
- Obrázek 5.40:** SEM analýza povrchu zobrazující nalezenou poruchu struktury SiO<sub>2</sub> izolační vrstvy (vlevo) a snímek zachycující makroskopické defekty a nečistoty na větší ploše povrchu vyrobené SiO<sub>2</sub> vrstvy získaný pomocí mikroskopie temného pole (vpravo). ..... 88
- Obrázek 5.41:** Profil naprášené vrstvy SiO<sub>2</sub> o tloušťce 300 nm (vlevo) a vrstvy složené z ~5 nm NiCr a ~195 nm Pt (vpravo). ..... 89
- Obrázek 5.42:** SEM snímek přechodu Au kontaktu z (~5 nm)NiCr/(~195 nm)Au naprášeného na 300 nm tlusté vrstvě SiO<sub>2</sub> na Al vrstvu (vlevo) a zvětšený detail stejného přechodu (vpravo). ..... 89
- Obrázek 5.43:** SEM snímek přechodu Au elektrody z izolační vrstvy SiO<sub>2</sub> na vodivou vrstvu Al vyrobených pomocí techniky vakuového naprašování (vlevo) a detail pro lift-off typického roztrženého okraje stejné Au plošky na povrchu SiO<sub>2</sub> vrstvy (vpravo). ..... 90
- Obrázek 5.44:** Snímky vybraných oblastí na povrchu vyrobeného funkčního vzorku mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturovaných citlivých vrstvách po depozici vrchní vrstvy SiO<sub>2</sub> a Pt horních elektrod před selektivním leptáním AAO masky pořízené optickým mikroskopem při zvětšení 20× (vlevo) a detail oblasti citlivé vrstvy Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> s vyznačenými rozměry vybrané Pt horní elektrody o velikosti 17,42 × 87,33 μm pořízený při optickém zvětšení 100× (vpravo). ..... 90
- Obrázek 5.45:** Histogram četnosti horních elektrod na vybraném reprezentativním vzorku 132 mikrosenzorů plynů připravených v rámci jednoho substrátu v závislosti na jejich výsledných šířkách dosažených s použitím v práci uvedených výrobních postupů. .... 91
- Obrázek 5.46:** Si/SiO<sub>2</sub> substrát se 132 připravenými mikrosenzory plynů využívajícími 3D nanostrukturovaných citlivých vrstev Nb<sub>x</sub>O<sub>x</sub> s Au horními elektrodami před selektivním leptáním AAO (vlevo) a dva vzorky stejného uspořádání po 33 mikrosenzorech plynů s Pt horními elektrodami před selektivním leptáním AAO (vpravo). ... 92
- Obrázek 5.47:** SEM analýza povrchu vyrobeného mikrosenzoru plynů na rozhraní mezi horní SiO<sub>2</sub> izolační vrstvou a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> odhalenými vrcholky nanosloupků citlivé vrstvy překrytého Pt horní elektrodou po deseti hodinách selektivního leptání AAO (vlevo) a SEM snímek stejného místa pořízeného při naklonění vzorku pod úhlem 30° (vpravo). ..... 92
- Obrázek 5.48:** SEM analýza povrchu vyrobeného mikrosenzoru plynů v oblasti Pt horní elektrody naprášené přímo na 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvu po deseti hodinách selektivního leptání AAO (vlevo) a profil stejné struktury v oblasti zcela odleptaného AAO (vpravo). ..... 93
- Obrázek 5.49:** SEM analýza povrchu Pt kontaktní plošky horní elektrody mikrosenzoru plynů naprášené na izolační vrstvu SiO<sub>2</sub> v oblasti 3D nanostrukturované citlivé vrstvy (vlevo) a profil stejné oblasti s patrnou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podpůrnou strukturou (vpravo). ..... 93
- Obrázek 5.50:** SEM analýza povrchu SiO<sub>2</sub> izolační vrstvy mikrosenzoru plynů naprášené v oblasti 3D nanostrukturované citlivé vrstvy (vlevo) a profil stejné oblasti (vpravo). ..... 94

<b>Obrázek 5.51:</b> Schematické znázornění uspořádání mikrosenzoru plynů využívajícího 3D nanostrukturovaných citlivých vrstev s perforovanou horní elektrodou (viz konečná podoba 4) s jednotlivými kroky přípravy horní elektrody technikou elektrochemické depozice Au .....	95
<b>Obrázek 5.52:</b> Motiv použitý pro výrobu perforované horní elektrody technikou elektrochemické depozice Au (vlevo) a snímek povrchu funkčního vzorku mikrosenzoru plynů využívajícího 3D nanostrukturované vrstvy z Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> s osmi Au horními elektrodami (vpravo) .....	96
<b>Obrázek 5.53:</b> SEM analýza povrchu Au perforované horními elektrodami nanesené technikou elektrochemické depozice (vlevo) a profilu 3D nanostrukturované vrstvy Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> s Au perforovanou horní elektrodou po kompletním odleptání AAO (vpravo) .....	97
<b>Obrázek 5.54:</b> Ukázka vytvořeného programu pro vyhodnocení úrovně perforace horní elektrody ze SEM snímku povrchu vyrobené horní elektrody .....	97
<b>Obrázek 5.55:</b> Distribuce děr v Au perforované elektrodě připravené technikou elektrochemické depozice podle jejich průměru změřeného na ploše o velikosti 53 × 53 μm .....	98
<b>Obrázek 5.56:</b> Výsledky optické analýzy kvality laserového řezu použitého pro dělení substrátu s funkčními vzorky mikrosenzorů plynů s horní SiO <sub>2</sub> izolační vrstvou a naprášenými Pt horními elektrodami (vlevo) a SEM analýza po rozlomení a následném ultrazvukovém čištění (vpravo) .....	99
<b>Obrázek 5.57:</b> Sada vzorků mikrosenzorů plynů založených na 3D nanostrukturované vrstvě Nb <sub>x</sub> O <sub>x</sub> s horní SiO <sub>2</sub> izolační vrstvou a Pt elektrodou před (vlevo) a po rozdělení vzorku (vpravo) .....	99
<b>Obrázek 5.58:</b> SEM analýza přechodu mezi SiO <sub>2</sub> izolační vrstvou a 3D nanostrukturovanou vrstvou v těsné blízkosti naprášené Au horní elektrody před leptání AAO (vlevo) a stejný vzorek po pěti hodinách selektivního leptání AAO (vpravo) .....	100
<b>Obrázek 5.59:</b> Ukázka EDX liniové analýzy naprášené Au horní elektrody mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou s patrnou úrovní podleptání po pěti hodinách selektivního leptání AAO. Vyznačení analyzované oblasti (vlevo) a naměřený signál (vpravo) .....	100
<b>Obrázek 5.60:</b> Ukázka EDX liniové analýzy naprášené Au horní elektrody mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou s patrnou úrovní podleptání po dvaceti hodinách selektivního leptání AAO. Vyznačení analyzované oblasti (vlevo) a naměřený signál (vpravo) .....	101
<b>Obrázek 5.61:</b> SEM analýza rozhraní 3D nanostrukturované citlivé vrstvy Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> a naprášené Pt horní elektrody pro variantu mikrosenzoru plynů s vrchní izolační vrstvou SiO <sub>2</sub> po třiceti hodinách leptání AAO (vlevo) a detail Pt kontaktovací plošky umístěné na povrchu horní SiO <sub>2</sub> izolační vrstvy stejného vzorku (vpravo) .....	101
<b>Obrázek 5.62:</b> SEM analýzy rozhraní naprášené Pt horní elektrody a 3D nanostrukturované citlivé vrstvy Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +NbO <sub>2</sub> (vlevo) a rozhraní naprášené Pt horní elektrody a 3D nanostrukturované citlivé vrstvy Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> s větším průměrem sloupků (vpravo). Oba vzorky po deseti hodinách selektivního leptání AAO .....	102
<b>Obrázek 5.63:</b> SEM analýza povrchu vyrobeného mikrosenzoru plynů na rozhraní mezi vrchní SiO <sub>2</sub> izolační vrstvou a Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> odhalenými vrcholky nanosloupků citlivé vrstvy překryté Pt horní elektrodou po čtyřech hodinách selektivního leptání AAO s vyznačením hloubky podleptání SiO <sub>2</sub> vrstvy (vlevo) a SEM snímek stejného vzorku pořízeného při naklonění pod úhlem 30 ° (vpravo) .....	102
<b>Obrázek 5.64:</b> SEM analýza profilu funkčního vzorku mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturované citlivé vrstvě Nb <sub>x</sub> O <sub>x</sub> při zjišťování hloubky podleptání Pt horní elektrody (vlevo) a zkoumání hloubky podleptání vrchní izolační vrstvy SiO <sub>2</sub> (vpravo) po čtyřech hodinách selektivního leptání AAO nanostrukturované masky .....	103
<b>Obrázek 5.65:</b> SEM analýza profilu funkčního vzorku mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturované citlivé vrstvě Nb <sub>x</sub> O <sub>x</sub> při zjišťování hloubky podleptání Pt horní elektrody (vlevo) a zkoumání hloubky podleptání vrchní izolační vrstvy SiO <sub>2</sub> (vpravo) po osmi hodinách selektivního leptání AAO nanostrukturované masky ..	103
<b>Obrázek 5.66:</b> SEM analýza profilu částečně podleptané Pt horní elektrody po čtyřech hodinách selektivního leptání AAO (vlevo) a zcela podleptaná Pt horní elektroda po osmi hodinách selektivního leptání AAO (vpravo) .....	104

- Obrázek 5.67:** Detailní SEM analýza vývoje leptání AAO pod  $\text{SiO}_2$  horní izolační vrstvou (vlevo) a SEM snímek částečně delaminované Pt horní elektrody se stále ukotvenými  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanosloupky (vpravo)..... 104
- Obrázek 5.68:** Snímky vybraných částí povrchu substrátu s mikrosenzory plynů založených na 3D nanostrukturovaných vrstvách  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  s dodatečnou izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$  a Pt horní elektrodou po osmnácti hodinách selektivního leptání AAO pořízených pomocí optického mikroskopu s pětinasobným zvětšením. Detail oblasti Pt plošek pro kontaktování spodní elektrody (vlevo) a detail aktivních oblastí citlivé vrstvy s Pt kontaktovacími ploškami napojených na horní elektrody (vpravo)..... 105
- Obrázek 5.69:** Detail přechodu mezi horní  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvou a 3D nanostrukturovanou vrstvou  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  pořízený pomocí optického mikroskopu se stonásobným zvětšením po osmnácti hodinách selektivního leptání AAO pro variantu vrstvy s  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanosloupky o průměru  $\sim 120$  nm (vlevo) a pro variantu vrstvy s  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanosloupky o průměru  $\sim 55$  nm (vpravo). ..... 106
- Obrázek 5.70:** EDX analýza rozhraní mezi  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvou a  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  citlivou vrstvou po dvanácti hodinách selektivního leptání AAO zachycující defekty zbylé AAO struktury umístěné pod  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvou. .... 106
- Obrázek 5.71:** Záznam z pokusu o drátové kontaktování 3D nanostrukturované vrstvy s elektrochemicky nanosenou vrstvou Au pomocí kontaktovací stanice HB16 (a-b) a snímek funkčního vzorku součástky se čtyřmi mikrosenzory plynů založenými na 3D nanostrukturovaných vrstvách v pouzdře TO-8 a propojených pomocí Ag vodivého lepidla (c-d)..... 107
- Obrázek 5.72:** SEM snímky testovací Pt kontaktovací plošky funkčního vzorku mikrosenzoru plynů umístěné na 300 nm tenké  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvě překrývající oblast 3D nanostrukturované citlivé vrstvy  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  po úspěšném kontaktování Al drátem o průměru 25  $\mu\text{m}$  na kontaktovací stanici HB16. .... 108
- Obrázek 5.73:** Snímek substrátu s funkčními vzorky mikrosenzorů plynů založenými na 3D nanostrukturovaných vrstvách  $\text{Nb}_x\text{O}_x$  s dodatečnou  $\text{SiO}_2$  izolační vrstvou a Pt horní elektrodou po testu kontaktování Al drátem o průměru 25  $\mu\text{m}$  pořízený na optickém mikroskopu (vlevo) a snímek funkčních vzorků mikrosenzorů stejného typu senzoru s Au horní elektrodou po integraci do pouzdra TO-8 (vpravo)..... 108
- Obrázek 5.74:** Schematické znázornění typického elektrického zapojení mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturovaných vrstvách polovodivých oxidů kovů s vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami. .... 109
- Obrázek 5.75:** Ukázka kontaktování při elektrických charakterizacích vyrobených struktur mikrosenzorů plynů založených na 3D nanostrukturovaných polovodivých oxidech kovů provedených na hrotovém zařízení CASCADE M150, kde je zobrazeno připojení a) testovací struktury s elektrochemicky deponovaným zlatem, b) testovací struktury s naprášovanou tenkou vrstvou Au a c) struktury s funkčními vzorky mikrosenzorů plynů s elektrochemicky deponovanou Au elektrodou..... 110
- Obrázek 5.76:** Typické ampérvoltové charakteristiky naměřené pro 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvu  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  použité u mikrosenzorů plynů s naprášenou Au horní elektrodou při pracovních teplotách v rozsahu od 25 do 200  $^{\circ}\text{C}$  (vlevo) a jím odpovídající závislost rezistivity citlivé vrstvy na napětí (vpravo)..... 110
- Obrázek 5.77:** Typická závislost proudu a rezistivity na napětí naměřená mezi dvěma Au kontakty umístěnými v rámci nezpracované okrajové vrstvy Al, která je napojená na spodní elektrodou mikrosenzoru plynů (vlevo) a ukázka ampérvoltových charakteristik demonstrující nevratné poškození 3D nanostrukturované citlivé vrstvy u senzoru s naprášenou Au horní elektrodou (vpravo). .... 111
- Obrázek 5.78:** Závislosti rezistivity a proudu na napětí 3D nanostrukturované citlivé vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mikrosenzoru plynů s: elektrochemicky deponovanou Au horní elektrodou (vlevo) a s naprášenou horní elektrodou složenou z dvojvrstvy  $\text{NiCr}(\sim 50 \text{ nm})/\text{Au}(\sim 150 \text{ nm})$  (vpravo), které byly naměřeny při atmosferických podmínkách a laboratorní teplotě 25  $^{\circ}\text{C}$ . .... 111
- Obrázek 5.79:** SEM snímek povrchu 3D nanostrukturované citlivé vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$  použité pro výrobu mikrosenzoru plynů s dodatečnou izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$  a platinovou horní elektrodou (vlevo) a její ampérvoltová charakteristika a závislost rezistivity na napětí naměřená při atmosferických podmínkách laboratoře a laboratorní teplotě 25  $^{\circ}\text{C}$  (vpravo). .... 112
- Obrázek 5.80:** SEM snímek povrchu 3D nanostrukturované citlivé vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  použité pro výrobu mikrosenzoru plynů s dodatečnou izolační vrstvou  $\text{SiO}_2$  a platinovou horní elektrodou žíhané 5 h ve vakuu při

teplotě 550 °C (vlevo) a její ampérvoltová charakteristika a závislost rezistivity na napětí naměřená při atmosferických podmínkách laboratoře a laboratorní teplotě 25 °C (vpravo).	112
<b>Obrázek 5.81:</b> SEM snímek povrchu 3D nanostrukturované citlivé vrstvy Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> použité pro výrobu mikrosenzoru plynů s dodatečnou izolační vrstvou SiO <sub>2</sub> a platinovou horní elektrodou žíhané 5 h na vzduchu při teplotě 550 °C (vlevo) a její ampérvoltová charakteristika a závislost rezistivity na napětí naměřená při atmosferických podmínkách laboratoře a laboratorní teplotě 25 °C (vpravo).	113
<b>Obrázek 5.82:</b> Závislost rezistivity 3D nanostrukturované citlivé vrstvy Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> na teplotě naměřená pro mikrosenzor plynů s dodatečnou izolační vrstvou SiO <sub>2</sub> a Pt horní elektrodou vystaveného syntetickému vzduchu a nastaveném pracovním bodu 0,5 V pro vzorek žíhaný 5 h při teplotě 550 °C ve vakuu (vlevo) a na vzduchu (vpravo).	113
<b>Obrázek 5.83:</b> Variace naměřené rezistivity v závislosti na napětí pro devět elektrod umístěných v rámci jednoho substrátu s připravenou 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> s dodatečnou izolační vrstvou SiO <sub>2</sub> a Pt horní elektrodou přepočtenou na jednotnou plochu elektrody 1 mm <sup>2</sup> .	114
<b>Obrázek 5.84:</b> Ampérvoltové charakteristiky 3D nanostrukturované vrstvy Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pro různé teploty naměřená pro napětí v rozsahu (-1,25 ÷ 1,25) V (vlevo) a odpovídající závislost $\ln(R)=f(T^{-1})$ v rozsahu teplot (20 ÷ 200) °C (vpravo).	115
<b>Obrázek 5.85:</b> Modely primitivních krystalografických buněk NbO (vlevo), NbO <sub>2</sub> (uprostřed) a Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (vpravo).	117
<b>Obrázek 5.86:</b> Výsledky DMol <sup>3</sup> DFT simulace NbO krystalu. Pásová struktura dovolených energií s vyznačenou Fermiho hladinou (vlevo) a hustota stavů (vpravo).	117
<b>Obrázek 5.87:</b> Výsledky DMol <sup>3</sup> DFT simulace NbO <sub>2</sub> krystalu. Pásová struktura dovolených energií s vyznačenou Fermiho hladinou (vlevo) a hustota stavů (vpravo).	118
<b>Obrázek 5.88:</b> Výsledky DMol <sup>3</sup> DFT simulace Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> krystalu. Pásová struktura dovolených energií s vyznačenou Fermiho hladinou (vlevo) a hustota stavů (vpravo).	118
<b>Obrázek 5.89:</b> Bodeho diagram závislosti absolutní hodnoty impedance na frekvenci (vlevo) a fáze na frekvenci (vpravo) pro stejnosměrná předpětí vzorku od -4 do 4 V pro mikrosenzor plynů využívající 3D nanostrukturované vrstvy Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> s dodatečnou SiO <sub>2</sub> izolační vrstvou a Au horní elektrodou temperovaného na teplotu 20 °C.	119
<b>Obrázek 5.90:</b> Bodeho diagram závislosti absolutní hodnoty impedance na frekvenci (vlevo) a fáze na frekvenci (vpravo) pro stejnosměrná předpětí vzorku od -4 do 4 V pro mikrosenzor plynů využívající 3D nanostrukturované vrstvy Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> s dodatečnou SiO <sub>2</sub> izolační vrstvou a Au horní elektrodou temperovaného na teplotu 80 °C.	120
<b>Obrázek 5.91:</b> Nyquistův diagram závislosti imaginární složky impedance na složce reálné pro různá stejnosměrná předpětí vzorku mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturované vrstvě Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> s dodatečnou SiO <sub>2</sub> izolační vrstvou a Au horní elektrodou temperovaného na teplotu 20 °C.	120
<b>Obrázek 5.92:</b> Absolutní hodnoty impedance (vlevo) a fáze (vpravo) v závislosti na stejnosměrném předpětí pro vzorek mikrosenzoru plynů využívajícího 3D nanostrukturované vrstvy Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> s dodatečnou SiO <sub>2</sub> izolační vrstvou a Au horní elektrodou proměřeného pro kombinace pracovních teplot 20 °C; 60 °C; 80 °C a frekvencích střídavého měřicího signálu 250 Hz a 10 kHz.	120
<b>Obrázek 5.93:</b> Náhradní elektrický model součástky mikrosenzoru plynů využívajícího 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvu Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> s dodatečnou SiO <sub>2</sub> izolační vrstvou a naprašovanou Au horní elektrodou.	121
<b>Obrázek 5.94:</b> Ukázka postupu stanovení parametrů citlivosti, doby odezvy a doby zotavení mikrosenzorů plynů z naměřeného průběhu změny rezistivity citlivé vrstvy odpovídající změně koncentrace plynu H <sub>2</sub> .	123
<b>Obrázek 5.95:</b> Změna rezistivity 3D nanostrukturované citlivé vrstvy Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +NbO <sub>2</sub> mikrosenzoru plynů v závislosti na koncentraci H <sub>2</sub> v syntetickém vzduchu pro senzor s Au naprašovanou horní elektrodou (vlevo) a Pt naprašovanou horní elektrodou (vpravo).	124
<b>Obrázek 5.96:</b> Citlivosti mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou vrstvou Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +NbO <sub>2</sub> s Pt naprašovanou horní elektrodou na H <sub>2</sub> o koncentraci 5000 ppm pro různé pracovní teploty.	124



- Obrázek 5.97:** Citlivosti mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturované vrstvě  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  s Pt naprášenou horní elektrodou a žíhaného 5 h ve vakuu při tlaku  $10^{-5}$  Pa a teplotě  $550^\circ\text{C}$  na  $\text{H}_2$  o koncentraci 5000 ppm pro různé pracovní teploty. .... 125
- Obrázek 5.98:** Změna rezistivity mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  s naprášenou Pt horní elektrodou na vodík (vlevo) a amoniak (vpravo). .... 126
- Obrázek 5.99:** Změna rezistivity 3D nanostrukturované citlivé vrstvy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pro mikrosenzory plynů s naprášenou Pt horní elektrodou na a) vodík ( $\text{H}_2$ ), b) amoniak ( $\text{NH}_3$ ), c) metan ( $\text{CH}_4$ ) a d) odpovídající kalibrační křivky. .... 127
- Obrázek 5.100:** Porovnání rychlosti stabilizace, odezvy a regenerace rezistivity komerčního senzoru plynů TGS 822 s  $\text{SnO}_2$  citlivou vrstvou od firmy Figaro a vyrobeného mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou z  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  s Pt naprášenou horní elektrodou při detekci  $\text{H}_2$  pro senzor před odleptání AAO (vlevo) a po částečném selektivním odleptání AAO (vpravo). .... 128
- Obrázek 5.101:** Změna rezistivity mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou z  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$  s elektrochemicky deponovanou Au horní elektrodou žíhaného ve vzduchu a leptaného 8 h: pro různé koncentrace  $\text{H}_2$  (vlevo) a pro opakované přivedení koncentrace 1000 ppm  $\text{H}_2$  (vpravo) detekované při pracovní teplotě  $150^\circ\text{C}$ . .... 128
- Obrázek 5.102:** Změna rezistivity mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou z  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$  s elektrochemicky deponovanou Au horní elektrodou žíhaného ve vzduchu a leptaného 8 h: pro různé koncentrace  $\text{H}_2$  (vlevo) a pro opakované přivedení koncentrace 1000 ppm  $\text{H}_2$  (vpravo) detekované při pracovní teplotě  $200^\circ\text{C}$ . .... 129
- Obrázek 5.103:** Změna rezistivity mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou z  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$  s elektrochemicky deponovanou Au horní elektrodou žíhaného ve vzduchu a leptaného 8 h: pro různé koncentrace  $\text{H}_2$  (vlevo) a pro opakované přivedení koncentrace 1000 ppm  $\text{H}_2$  (vpravo) detekované při pracovní teplotě  $250^\circ\text{C}$ . .... 129
- Obrázek 5.104:** Kalibrační křivky mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{NbO}_2$  s elektrochemicky deponovanou perforovanou Au horní elektrodou v závislosti na koncentraci  $\text{H}_2$  pro tři pracovní teploty ( $150^\circ\text{C}$ ;  $200^\circ\text{C}$ ;  $250^\circ\text{C}$ ). .... 130
- Obrázek 5.105:** Grafické znázornění interakce molekul plynu  $\text{H}_2$  na povrchu horní elektrody a citlivé vrstvy u mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanými oxidy kovů (vlevo) a pásový diagram se znázorněním vlivu plynu  $\text{H}_2$  na energetické hladiny rozhraní kov/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanosloupků pro případ souběžného působení mechanismů zahrnujících interakci plynu s povrchem nanosloupků a interakci plynu na rozhraní elektroda/nanosloupek tvořícího Schottkyho kontakt (vpravo). .... 131

## Seznam použité literatury

- [1] COMINI, Elisabetta, Guido FAGLIA a G. SBERVEGLIERI. *Solid state gas sensing*. New York: Springer, 2009. 337 s. ISBN 978-0-387-09664-3.
- [2] RANI, R. A., A. S. ZOOLFAKAR, J. Z. OU, M. R. FIELD, M. AUSTIN a K. KALANTAR-ZADEH. Nanoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydrogen gas sensor. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2013, sv. 176, s. 149-156. DOI 10.1016/j.snb.2012.09.028. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400512009409>
- [3] VAZQUEZ, R. M., A. MOZALEV a E. LLOBET. Fast response hydrogen microsensor based on semiconductor niobium-oxide nanostructures via smart anodizing of Al/Nb metal layers. *Procedia Engineering*, 2014, sv. 87, s. 811-814. DOI 10.1016/j.proeng.2014.11.674. ISSN 1877-7058. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705814027969>
- [4] MOON, H. G., H. W. JANG, J. S. KIM, H. H. PARK a S. J. YOON. A route to high sensitivity and rapid response Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based gas sensors: TiO<sub>2</sub> doping, surface embossing, and voltage optimization. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2011, sv. 153, č. 1, s. 37-43. DOI 10.1016/j.snb.2010.10.003. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400510007975>
- [5] KOROTCHENKOV, Ghenadii. *Handbook of Gas Sensor Materials Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 2: New Trends and Technologies*. New York, NY: Springer New York, 2014. 454 s. ISBN 978-1-4614-7387-9.
- [6] FRADEN, Jacob. *Handbook of modern sensors physics, designs, and applications*. 3rd. New York: AIP Press/Springer, 2004. 589 s. ISBN 978-0-387-00750-2.
- [7] KOROTCHENKOV, G. *Chemical sensors: fundamentals of sensing materials*. 1st. New York: Momentum Press, 2012. ISBN 1606502395.
- [8] SZE, S. M. *Semiconductor sensors*. New York: Wiley, 1994. 550 s. ISBN 9780471546092.
- [9] CARPENTER, Michael A., Sanjay MATHUR a Andrei KOLMAKOV. *Metal oxide nanomaterials for chemical sensors*. New York: Springer, 2013. ISBN 978-1-4614-5394-9.
- [10] BARSAN, N. a U. WEIMAR. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO<sub>2</sub> sensors in the presence of humidity. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2003, sv. 15, č. 20, s. R813-R839. DOI 10.1088/0953-8984/15/20/201. ISSN 0953-8984. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/JPhysCM/15/R813>
- [11] JAANISO, Raivo a Ooi Kiang TAN. *Semiconductor gas sensors*, Woodhead Publishing series in electronic and optical materials no 38. Sawston, Cambridge, UK: Woodhead Pub., 2013. ISBN 978-0-85709-236-6.
- [12] LALAUZE, René. *Physical chemistry of solid-gas interfaces : concepts and methodology for gas sensor development*. Hoboken, NJ: Wiley, 2008. 432 s. ISBN 9781848210417.
- [13] KOHL, Claus-Dieter a Thorsten WAGNER. *Gas sensing fundamentals*, Series on Chemical Sensors and Biosensors vol. 15. Germany: Springer, 2014. 342 s. ISBN 978-3-642-54518-4.
- [14] XU, Y. L., X. H. ZHOU a O. T. SORENSSEN. Oxygen sensors based on semiconducting metal oxides: an overview. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2000, sv. 65, č. 1-3, s. 2-4. DOI 10.1016/S0925-4005(99)00421-9. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400599004219>
- [15] AHLERS, S., G. MÜLLER a Th. DOLL. Factors Influencing the Gas Sensitivity of Metal Oxide Materials. In GRIMES, C.A., et al. *Encyclopedia of sensors*. Stevenson Ranch, Calif.: American Scientific Publishers, 2006, sv. 10, s. 1-35. ISBN 1-58883-056-X.
- [16] KOROTCENKOV, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 2007, sv. 139, č. 1, s. 1-23. DOI 10.1016/j.mseb.2007.01.044. ISSN 0921-5107. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510707000700>

- [17] BARSAN, N. a U. WEIMAR. Conduction model of metal oxide gas sensors. *Journal of Electroceramics*, 2001, sv. 7, č. 3, s. 143-167. DOI 10.1023/A:1014405811371. ISSN 1385-3449. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1014405811371>
- [18] SMULKO, J. M. et al. New approaches for improving selectivity and sensitivity of resistive gas sensors: a review. *Sensor Review*, 2015, sv. 35, č. 4, s. 340-347. DOI 10.1108/Sr-12-2014-0747. ISSN 0260-2288. Dostupné z: <http://www.emeraldinsight.com/doi/10.1108/SR-12-2014-0747>
- [19] PARK, C. O., S. A. AKBAR a J. HWANG. Selective gas detection with catalytic filter. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, sv. 75, č. 1-3, s. 56-60. DOI 10.1016/S0254-0584(02)00030-5. ISSN 0254-0584. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058402000305>
- [20] ILLYASKUTTY, N., J. KNOBLAUCH, M. SCHWOTZER a H. KOHLER. Thermally modulated multi sensor arrays of SnO<sub>2</sub>/additive/electrode combinations for enhanced gas identification. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2015, sv. 217, s. 2-12. DOI 10.1016/j.snb.2015.03.018. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092540051500341X>
- [21] IONESCU, R., A. HOEL, C. G. GRANQVIST, E. LLOBET a P. HESZLER. Highly sensitive and selective WO<sub>3</sub> nanoparticle gas sensor operating in thermally modulated dynamic mode. *Proc. SPIE 5472, Noise and Information in Nanoelectronics, Sensors, and Standards II*, 347, 2004, sv. 5472, s. 347-358. DOI 10.1117/12.547235. ISSN 0277-786X. Dostupné z: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.547235>
- [22] VERGARA, A. et al. Quantitative gas mixture analysis using temperature-modulated micro-hotplate gas sensors: Selection and validation of the optimal modulating frequencies. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2007, sv. 123, č. 2, s. 1002-1016. DOI 10.1016/j.snb.2006.11.010. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400506007556>
- [23] CALAVIA, R., R. M. VAZQUEZ, E. LLOBET a A. VERGARA. Multi-Frequency Interrogation of Nanostructured Gas Sensor Arrays. *2010 IEEE Sensors*, 2010, s. 1083-1087. DOI 10.1109/Icsens.2010.5690811. ISSN 1930-0395. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/5690811/>
- [24] HOSSEINI-GOLGOO, S. M., H. BOZORGI a A. SABERKARI. Comparing success levels of different neural network structures in extracting discriminative information from the response patterns of a temperature-modulated resistive gas sensor. *Measurement Science and Technology*, 2015, sv. 26, č. 6. DOI 10.1088/0957-0233/26/6/065103. ISSN 0957-0233. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0957-0233/26/i=6/a=065103?key=crossref.5e90d0c7d4527e99a5950e31f352545f>
- [25] ZHANG, D. Z., J. J. LIN, P. LI a B. K. XIA. Sensor array based on metal oxide modified graphene for the detection of multi-component mixed gas. *2016 IEEE 29th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)* 2016, s. 920-923. DOI 10.1109/MEMSYS.2016.7421781. ISSN 1084-6999. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7421781/>
- [26] KOPLIN, T. J., M. SIEMONS, C. OCEN-VALENTIN, D. SANDERS a U. SIMON. Workflow for high throughput screening of gas sensing materials. *Sensors*, 2006, sv. 6, č. 4, s. 298-307. DOI 10.3390/S6040298. ISSN 1424-8220. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1424-8220/6/4/298>
- [27] KOROTCHENKOV, Ghenadii. *Handbook of Gas Sensor Materials Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 1: Conventional Approaches*. New York, NY: Springer New York, 2013. 442 s. ISBN 978-1-4614-7164-6.
- [28] SAKAI, G., N. MATSUNAGA, K. SHIMANOE a N. YAMAZOE. Theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2001, sv. 80, č. 2, s. 125-131. DOI 10.1016/S0925-4005(01)00890-5. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400501008905>
- [29] LU, H. L., W. C. MA, J. H. GAO a J. M. LI. Diffusion-reaction theory for conductance response in metal oxide gas sensing thin films. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2000, sv. 66, č. 1-3,

- s. 228-231. DOI 10.1016/S0925-4005(00)00370-1. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400500003701>
- [30] MATSUNAGA, N., G. SAKAI, K. SHIMANOE a N. YAMAZOE. Diffusion equation-based study of thin film semiconductor gas sensor-response transient. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2002, sv. 83, č. 1-3, s. 216-221. DOI 10.1016/S0925-4005(01)01043-7. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400501010437>
- [31] SANJINES, R., V. DEMARNE a F. LEVY. Hall-Effect Measurements in SnO<sub>2</sub> Film Sensors Exposed to Reducing and Oxidizing Gases. *Thin Solid Films*, 1990, sv. 193, č. 1-2, s. 935-942. DOI 10.1016/0040-6090(90)90247-B. ISSN 0040-6090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004060909090247B>
- [32] IPPOMMATSU, M., H. OHNISHI, H. SASAKI a T. MATSUMOTO. Study on the Sensing Mechanism of Tin Oxide Flammable-Gas Sensors Using the Hall-Effect. *Journal of Applied Physics*, 1991, sv. 69, č. 12, s. 8368-8374. DOI 10.1063/1.347400. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.347400>
- [33] YAMAZOE, N., G. SAKAI a K. SHIMANOE. Oxide semiconductor gas sensors. *Catalysis Surveys from Asia*, 2003, sv. 7, č. 1, s. 63-75. DOI 10.1023/A:1023436725457. ISSN 1571-1013. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1023436725457>
- [34] KOROTCENKOV, G. a B. K. CHO. The role of grain size on the thermal instability of nanostructured metal oxides used in gas sensor applications and approaches for grain-size stabilization. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2012, sv. 58, č. 4, s. 167-208. DOI 10.1016/j.pcrysgrow.2012.07.001. ISSN 0960-8974. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960897412000241>
- [35] KOROTCENKOV, G. et al. Structural stability of indium oxide films deposited by spray pyrolysis during thermal annealing. *Thin Solid Films*, 2005, sv. 479, č. 1-2, s. 38-51. DOI 10.1016/j.tsf.2004.11.107. ISSN 0040-6090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609004016906>
- [36] GOUMA, Pelagia-Irene. *Nanomaterials for chemical sensors and biotechnology*. Singapore: Pan Stanford, 2010. 159 s. ISBN 978-981-4267-11-3.
- [37] CUI, Zheng. *Nanofabrication: principles, capabilities and limits*. New York: Springer, 2008. 343 s. ISBN 978-0-387-75576-2.
- [38] KELSALL, Robert W., Ian W. HAMLEY a Mark GEOGHEGAN. *Nanoscale science and technology*. Chichester, England; Hoboken, N.J.: John Wiley, 2005. 456 s. ISBN 0-470-85086-8.
- [39] ERANNA, G. *Metal oxide nanostructures as gas sensing devices*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2011. ISBN 978-1-4398-6340-4.
- [40] ARREGUI, Francisco J. *Sensors based on nanostructured materials*. New York, NY: Springer, 2009. 326 s. ISBN 978-0-387-77752-8.
- [41] SATTLER, Klaus D. *Handbook of nanophysics. 4, Nanotubes and nanowires*. Boca Raton, Fla.: Taylor & Francis, 2009. 784 s. ISBN 978-1-4200-7542-7.
- [42] LI, C. et al. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires as chemical sensors. *Applied Physics Letters*, 2003, sv. 82, č. 10, s. 1613-1615. DOI 10.1063/1.1559438. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1559438>
- [43] CHOOPUN, Supab, Niyom HONGSITH a Ekasiddh WONGRAT. Metal-Oxide Nanowires for Gas Sensors. *Nanowires - Recent Advances*, 2012. DOI 10.5772/54385. ISSN 978-953-51-0898-6. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/nanowires-recent-advances/metal-oxide-nanowires-for-gas-sensors>
- [44] KOLMAKOV, A. a M. MOSKOVITS. Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures. *Annual Review of Materials Research*, 2004, sv. 34, s. 151-180. DOI 10.1146/annurev.matsci.34.040203.112141. ISSN 1531-7331. Dostupné z: <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.matsci.34.040203.112141>

- [45] PARK, W. I., G. C. YI, M. KIM a S. J. PENNYCOOK. Quantum confinement observed in ZnO/ZnMgO nanorod heterostructures. *Advanced Materials*, 2003, sv. 15, č. 6, s. 526-529. DOI 10.1002/adma.200390122. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200390122>
- [46] YAMAZOE, N., K. SHIMANOE a C. SAWADA. Contribution of electron tunneling transport in semiconductor gas sensor. *Thin Solid Films*, 2007, sv. 515, č. 23, s. 8302-8309. DOI 10.1016/j.tsf.2007.03.018. ISSN 0040-6090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609007003276>
- [47] STRELCOV, E., S. DMITRIEV, B. BUTTON, J. COTHREN, V. SYSOEV a A. KOLMAKOV. Evidence of the self-heating effect on surface reactivity and gas sensing of metal oxide nanowire chemiresistors. *Nanotechnology*, 2008, sv. 19, č. 35. DOI 10.1088/0957-4484/19/35/355502. ISSN 0957-4484. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/19/i=35/a=355502?key=crossref.a4f18db6352d129a3519acb6f1853fa5>
- [48] HARIDAS, D., V. GUPTA a K. SREENIVAS. Enhanced catalytic activity of nanoscale platinum islands loaded onto SnO<sub>2</sub> thin film for sensitive LPG gas sensors. *Bulletin of Materials Science*, 2008, sv. 31, č. 3, s. 397-400. DOI 10.1007/s12034-008-0062-9. ISSN 0250-4707. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s12034-008-0062-9>
- [49] RUIZ, A. M., A. CORNET, K. SHIMANOE, J. R. MORANTE a N. YAMAZOE. Effects of various metal additives on the gas sensing performances of TiO<sub>2</sub> nanocrystals obtained from hydrothermal treatments. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2005, sv. 108, č. 1-2, s. 34-40. DOI 10.1016/j.snb.2004.09.045. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400504007622>
- [50] KOLMAKOV, A., D. O. KLENOV, Y. LILACH, S. STEMMER a M. MOSKOVITS. Enhanced gas sensing by individual SnO<sub>2</sub> nanowires and nanobelts functionalized with Pd catalyst particles. *Nano Letters*, 2005, sv. 5, č. 4, s. 667-673. DOI 10.1021/nl050082v. ISSN 1530-6984. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl050082v>
- [51] HENRY, C. R., C. CHAPON a C. DURIEZ. Precursor State in the Chemisorption of Co on Supported Palladium Clusters. *Journal of Chemical Physics*, 1991, sv. 95, č. 1, s. 700-705. DOI 10.1063/1.461419. ISSN 0021-9606. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.461419>
- [52] TSU, K. a M. BOUDART. Recombination of Atoms at Surface of Thermocouple Probes. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 1961, sv. 39, č. 6, s. 1239-&. DOI 10.1139/V61-157. ISSN 0008-4042. Dostupné z: <http://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/v61-157>
- [53] WANG, C. X., L. W. YIN, L. Y. ZHANG, D. XIANG a R. GAO. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. *Sensors*, 2010, sv. 10, č. 3, s. 2088-2106. DOI 10.3390/S100302088. ISSN 1424-8220. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1424-8220/10/3/2088/>
- [54] KUMAR, D. a R. C. SHARMA. Advances in conductive polymers. *European Polymer Journal*, 1998, sv. 34, č. 8, s. 1053-1060. DOI 10.1016/S0014-3057(97)00204-8. ISSN 0014-3057. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305797002048>
- [55] COLLADET, K., M. NICOLAS, L. GORIS, L. LUTSEN a D. VANDERZANDE. Low-band gap polymers for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 2004, sv. 451, s. 7-11. DOI 10.1016/j.tsf.2003.10.085. ISSN 0040-6090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004060900301469X>
- [56] KOROTCENKOV, G. *Chemical Sensors: Simulation and Modeling Volume 2: Conductometric-Type Sensors*. New York, NY Momentum Press, 2012. 300 s. ISBN 9781606503140.
- [57] SOMORJAI, Gabor A. *Introduction to surface chemistry and catalysis*. New York: Wiley, 1994. 667 s. ISBN 0471031925.
- [58] ATKINS, P. W. a Julio de PAULA. *Atkins' Physical chemistry*. 8th ed. New York: Oxford University Press, 2006. ISBN 0-7167-8759-8.



- [59] GROSS, Axel. *Theoretical surface science a microscopic perspective*. 2nd. London: Springer, 2009. ISBN 978-3-540-68966-9.
- [60] HAMMER, B. a J. K. NORSKOV. Theoretical surface science and catalysis - Calculations and concepts. *Advances in Catalysis*, 2000, sv. 45, s. 71-129. DOI 10.1016/S0360-0564(02)45013-4. ISSN 0360-0564. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360056402450134>
- [61] BATZILL, M. a U. DIEBOLD. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 2005, sv. 79, č. 2-4, s. 47-154. DOI 10.1016/j.progsurf.2005.09.002. ISSN 0079-6816. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S007968160500050X>
- [62] JAMAL, Mazloom a E. Ghodsi FARHAD. Nanostructured Metal Oxide Gas Sensor: Response Mechanism and Modeling. In EDUARDO, A.C. a HAGHI, A.K. *Nanoscience and Advancing Computational Methods in Chemistry: Research Progress*. Hershey, PA, USA: IGI Global, 2012, s. 180-221. ISBN 9781466616073. Dostupné z: <http://services.igi-global.com/resolvedoi/resolve.aspx?doi=10.4018/978-1-4666-1607-3.ch007>
- [63] KOROTCENKOV, G. *Chemical Sensors: Simulation and Modeling Volume 1: Microstructural Characterization and Modeling of Metal Oxides*. New York, NY Momentum Press, 2012. 300 s. ISBN 9781606503119.
- [64] BOROWKO, Malgorzata. *Computational methods in surface and colloid science*. New York: CRC Press 2000. 984 s. ISBN 978-0-8247-0323-3.
- [65] KOLASINSKI, Kurt W. *Surface science : foundations of catalysis and nanoscience*. 2nd. Hoboken, N.J.: Wiley, 2008. 486 s. ISBN 9780470033043.
- [66] ROSOFF, Morton. *Nano-surface chemistry*. New York: Marcel Dekker, 2001. 678 s. ISBN 978-0-8247-0254-0.
- [67] KUFNER, S., A. SCHLEIFE, B. HOFFLING a F. BECHSTEDT. Energetics and approximate quasiparticle electronic structure of low-index surfaces of SnO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 2012, sv. 86, č. 7. DOI 10.1103/Physrevb.86.075320. ISSN 1098-0121. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.075320>
- [68] YUAN, Q. Z., Y. P. ZHAO, L. M. LI a T. H. WANG. Ab Initio Study of ZnO-Based Gas-Sensing Mechanisms: Surface Reconstruction and Charge Transfer. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, sv. 113, č. 15, s. 6107-6113. DOI 10.1021/Jp810161j. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp810161j>
- [69] SHOLL, David S. a Janice A. STECKEL. *Density functional theory : a practical introduction*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009. 238 s. ISBN 978-0-470-37317-0.
- [70] YAMAZOE, N. Toward innovations of gas sensor technology. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2005, sv. 108, č. 1-2, s. 2-14. DOI 10.1016/j.snb.2004.12.075. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400505000286>
- [71] DARCOVICH, K., F. F. GARCIA, C. A. JEFFREY, J. J. TUNNEY a M. L. POST. Coupled microstructural and transport effects in n-type sensor response modeling for thin layers. *Sensors and Actuators a-Physical*, 2008, sv. 147, č. 2, s. 378-386. DOI 10.1016/j.sna.2008.06.007. ISSN 0924-4247. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924424708003373>
- [72] SIMON, T., N. BARSAN, M. BAUER a U. WEIMAR. Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2001, sv. 73, č. 1, s. 1-26. DOI 10.1016/S0925-4005(00)00639-0. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400500006390>
- [73] ZHU, L., D. MEIER, Z. BOGER, C. MONTGOMERY, S. SEMANCIK a D. L. DEVOE. Integrated microfluidic gas sensor for detection of volatile organic compounds in water. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2007, sv. 121, č. 2, s. 679-688. DOI 10.1016/j.snb.2006.03.023. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400506001948>

- [74] HUANG, M. H., Y. Y. WU, H. FEICK, N. TRAN, E. WEBER a P. D. YANG. Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport. *Advanced Materials*, 2001, sv. 13, č. 2, s. 113-116. DOI 10.1002/1521-4095(200101)13:2<113::AID-ADMA113>3.0.CO;2-H. ISSN 0935-9648. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200101\)13:2<113::AID-ADMA113>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200101)13:2<113::AID-ADMA113>3.0.CO;2-H)
- [75] HUANG, X. J. a Y. K. CHOI. Chemical sensors based on nanostructured materials. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2007, sv. 122, č. 2, s. 659-671. DOI 10.1016/j.snb.2006.06.022. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400506004503>
- [76] MENG, D., N. M. SHAALAN, T. YAMAZAKI a T. KIKUTA. Preparation of tungsten oxide nanowires and their application to NO<sub>2</sub> sensing. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2012, sv. 169, s. 113-120. DOI 10.1016/j.snb.2012.04.001. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400512003474>
- [77] YAMAZAKI, Toshinari. Formation of Oxide Nanowires by Thermal Evaporation and Their Application to Gas Sensors. In HASHIM, A. *Nanowires - Implementations and Applications*. InTech, 2011, s. 117-140. ISBN 978-953-307-318-7. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/nanowires-implementations-and-applications/formation-of-oxide-nanowires-by-thermal-evaporation-and-their-application-to-gas-sensors>
- [78] CHEN, Lin, Wei LU a Charles M. LIEBER. Chapter 1 Semiconductor Nanowire Growth and Integration. In *Semiconductor Nanowires: From Next-Generation Electronics to Sustainable Energy*. The Royal Society of Chemistry, 2015, s. 1-53. ISBN 978-1-84973-815-6. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1039/9781782625209-00001>
- [79] CASTRO-HURTADO, I. et al. Formaldehyde sensing mechanism of SnO<sub>2</sub> nanowires grown on-chip by sputtering techniques. *RSC Advances*, 2016, sv. 6, č. 22, s. 18558-18566. DOI 10.1039/c5ra26105h. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA26105H>
- [80] SAMA, J. et al. Locally grown SnO<sub>2</sub> NWs as low power ammonia sensor. *Procedia Engineering*, 2015, sv. 120, s. 215-219. DOI 10.1016/j.proeng.2015.08.614. ISSN 1877-7058. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705815022778>
- [81] WANG, Z. et al. Fast and highly-sensitive hydrogen sensing of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanowires at room temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, sv. 37, č. 5, s. 4526-4532. DOI 10.1016/j.ijhydene.2011.12.004. ISSN 0360-3199. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319911026565>
- [82] WONGCHOOSUK, C. et al. Electronic nose for toxic gas detection based on photostimulated core-shell nanowires. *RSC Advances*, 2014, sv. 4, č. 66, s. 35084-35088. DOI 10.1039/c4ra06143h. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA06143H>
- [83] LIU, Y. a M. LIU. Growth of aligned square-shaped SnO<sub>2</sub> tube arrays. *Advanced Functional Materials*, 2005, sv. 15, č. 1, s. 57-62. DOI 10.1002/adfm.200400001. ISSN 1616-301X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200400001>
- [84] SHIN, D. H. et al. Flower-like Palladium Nanoclusters Decorated Graphene Electrodes for Ultrasensitive and Flexible Hydrogen Gas Sensing. *Scientific Reports*, 2015, sv. 5. DOI 10.1038/Srep12294. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/srep12294>
- [85] FENG, P., F. SHAO, Y. SHI a Q. WAN. Gas Sensors Based on Semiconducting Nanowire Field-Effect Transistors. *Sensors*, 2014, sv. 14, č. 9, s. 17406-17429. DOI 10.3390/s140917406. ISSN 1424-8220. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1424-8220/14/9/17406/>
- [86] TRAN, Q. T. et al. Reduced graphene oxide as an over-coating layer on silver nanostructures for detecting NH<sub>3</sub> gas at room temperature. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2014, sv. 194, s. 45-50. DOI 10.1016/j.snb.2013.12.062. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400513015359>
- [87] TISCHNER, A., T. MAIER, C. STEPPER a A. KOCK. Ultrathin SnO<sub>2</sub> gas sensors fabricated by spray pyrolysis for the detection of humidity and carbon monoxide. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2008, sv. 134, č. 2, s. 796-802. DOI 10.1016/j.snb.2008.06.032. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400508004358>

- [88] WANEKAYA, A. K., W. CHEN, N. V. MYUNG a A. MULCHANDANI. Nanowire-based electrochemical biosensors. *Electroanalysis*, 2006, sv. 18, č. 6, s. 533-550. DOI 10.1002/elan.200503449. ISSN 1040-0397. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/elan.200503449>
- [89] OSAKA, Tetsuya, Madhav DATTA a Yosi SHACHAM-DIAMAND. *Electrochemical nanotechnologies*. New York: Springer, 2010. 279 s. ISBN 978-1-4419-1423-1.
- [90] HEO, Y. W. et al. Depletion-mode ZnO nanowire field-effect transistor. *Applied Physics Letters*, 2004, sv. 85, č. 12, s. 2274-2276. DOI 10.1063/1.1794351. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1794351>
- [91] HEO, Y. W. et al. Pt/ZnO nanowire Schottky diodes. *Applied Physics Letters*, 2004, sv. 85, č. 15, s. 3107-3109. DOI 10.1063/1.1802372. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1802372>
- [92] JEON, K. J., J. M. LEE, E. LEE a W. LEE. Individual Pd nanowire hydrogen sensors fabricated by electron-beam lithography. *Nanotechnology*, 2009, sv. 20, č. 13. DOI 10.1088/0957-4484/20/13/135502. ISSN 0957-4484. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/20/i=13/a=135502?key=crossref.29978beb3d36cd82e22b10241a9fa9c8>
- [93] LEE, Y. L. Y., Y. LEE, J. I. HEO a H. SHIN. Highly sensitive hydrogen gas sensor based on a suspended palladium/carbon nanowire fabricated via batch microfabrication processes. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2015, sv. 210, s. 218-224. DOI 10.1016/j.snb.2014.12.109. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400514016554>
- [94] MEIER, D. C., S. SEMANCIK, B. BUTTON, E. STRELCOV a A. KOLMAKOV. Coupling nanowire chemiresistors with MEMS microhotplate gas sensing platforms. *Applied Physics Letters*, 2007, sv. 91, č. 6. DOI 10.1063/1.2768861. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2768861>
- [95] VARGHESE, O. K., D. W. GONG, M. PAULOSE, K. G. ONG a C. A. GRIMES. Hydrogen sensing using titania nanotubes. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2003, sv. 93, č. 1-3, s. 338-344. DOI 10.1016/S0925-4005(03)00222-3. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400503002223>
- [96] JEUN, J. H. a S. H. HONG. CuO-loaded nano-porous SnO<sub>2</sub> films fabricated by anodic oxidation and RIE process and their gas sensing properties. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2010, sv. 151, č. 1, s. 1-7. DOI 10.1016/j.snb.2010.10.002. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400510007963>
- [97] ZHANG, Jin, Zhong-lin WANG, Jun LIU, Shaowei CHEN a Gang-yu LIU. *Self-Assembled Nanostructures*. Boston, MA: Kluwer Academic Publishers, 2004. 316 s. ISBN 978-0-306-47941-0.
- [98] WEHRSPÖHN, Ralf B. *Nanostructure science and technology: Ordered porous nanostructures and applications*. New York: Springer, 2005. 207 s. ISBN 978-0-387-23541-7.
- [99] LU, R. J. et al. Alumina decorated TiO<sub>2</sub> nanotubes with ordered mesoporous walls as high sensitivity NO<sub>x</sub> gas sensors at room temperature. *Nanoscale*, 2013, sv. 5, č. 18, s. 8569-8576. DOI 10.1039/c3nr01903a. ISSN 2040-3364. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3nr01903a>
- [100] LEE, J., D. H. KIM, S. H. HONG a J. Y. JHO. A hydrogen gas sensor employing vertically aligned TiO<sub>2</sub> nanotube arrays prepared by template-assisted method. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2011, sv. 160, č. 1, s. 1494-1498. DOI 10.1016/j.snb.2011.08.001. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400511007234>
- [101] CHEN, J. J., K. WANG a W. L. ZHOU. Vertically Aligned ZnO Nanorod Arrays Coated with SnO<sub>2</sub>/Noble Metal Nanoparticles for Highly Sensitive and Selective Gas Detection. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2011, sv. 10, č. 5, s. 968-974. DOI 10.1109/Tnano.2010.2091423. ISSN 1536-125X. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/5624638/>

- [102] GRIMES, Craig A. a Gopal K. MOR. *TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays - Synthesis, Properties, and Applications*. New York: Springer, 2009. 358 s. ISBN 978-1-4419-0067-8.
- [103] GALSTYAN, V., E. COMINI, G. FAGLIA a G. SBERVEGLIERI. TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Recent Advances in Synthesis and Gas Sensing Properties. *Sensors*, 2013, sv. 13, č. 11, s. 14813-14838. DOI 10.3390/s131114813. ISSN 1424-8220. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1424-8220/13/11/14813/>
- [104] KIM, B. J. a J. S. KIM. Hydrogen sensor using the Pd film supported on anodic aluminum oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, sv. 39, č. 29, s. 16500-16505. DOI 10.1016/j.ijhydene.2014.05.071. ISSN 0360-3199. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319914014190>
- [105] RUMICHE, F., H. H. WANG, W. S. HU, J. E. INDACOCHEA a M. L. WANG. Anodized aluminum oxide (AAO) nanowell sensors for hydrogen detection. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2008, sv. 134, č. 2, s. 869-877. DOI 10.1016/j.snb.2008.06.054. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400508004474>
- [106] WOO, Hyung-Sik, Chan NA a Jong-Heun LEE. Design of Highly Selective Gas Sensors via Physicochemical Modification of Oxide Nanowires: Overview. *Sensors*, 2016, sv. 16, č. 9, s. 1531. DOI 10.3390/s16091531. ISSN 1424-8220. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1424-8220/16/9/1531>
- [107] HUANG, J. a Q. WAN. Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide One-Dimensional Nanostructures. *Sensors*, 2009, sv. 9, č. 12, s. 9903-9924. DOI 10.3390/s91209903. ISSN 1424-8220. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1424-8220/9/12/9903/>
- [108] MUNSON, Bruce R., Theodore H. OKIISHI, Wade W. HUEBSCH a Alric P. ROTHMAYER. *Fundamentals of fluid mechanics*. 7th edition. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, Inc., 2010. ISBN 978-1-118-11613-5.
- [109] TABELING, Patrick. *Introduction to microfluidics*. Oxford; New York: Oxford University Press, 2005. 301 s. ISBN 978-0-19-856864-3.
- [110] BRUUS, Henrik. *Theoretical microfluidics*. Oxford: Oxford University Press, 2008. 346 s. ISBN 978-0-19-923508-7.
- [111] KARNIADAKIS, George, Ali BESKÖK a Narayana Rao ALURU. *Microflows and nanoflows: fundamentals and simulation*. New York, NY: Springer, 2005. 817 s. ISBN 978-0387-22197-7.
- [112] WADA, T. Particle behavior simulation in thermophoresis phenomena by direct simulation Monte Carlo method. *Journal of Applied Physics*, 2014, sv. 116, č. 4. DOI 10.1063/1.4890712. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4890712>
- [113] LIDIN, S., F. ROHRER a A. K. LARSSON. The structure of Nb<sub>5</sub>O<sub>12</sub>F. *Solid State Sciences*, 2002, sv. 4, č. 6, s. 767-772. DOI 10.1016/S1293-2558(02)01333-X. ISSN 1293-2558. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S129325580201333X>
- [114] ARAKCHEEVA, A. V., V. V. GRINEVICH, V. F. SHAMRAI, M. MEYER a G. CHAPUIS. KNb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>F and NbO<sub>2</sub> crystal structures. Structural aspect of chemical decomposition of K<sub>2</sub>-xNb<sub>4</sub>O<sub>3</sub>(O,F)(3)F in the melt of sodium and potassium chlorides. *Crystallography Reports*, 1999, sv. 44, č. 1, s. 2-7. ISSN 1063-7745.
- [115] LAVES, F., H. WULF a W. PETTER. Die Kristallstruktur Von Zeta-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Naturwissenschaften*, 1964, sv. 51, č. 24, s. 633-&. ISSN 0028-1042.
- [116] MOZALEV, A. et al. Formation-structure-properties of niobium-oxide nanocolumn arrays via self-organized anodization of sputter-deposited aluminum-on-niobium layers. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, sv. 2, č. 24, s. 4847-4860. DOI 10.1039/C4tc00349g. ISSN 2050-7526. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c4tc00349g>
- [117] TUCKER, R. T., M. D. FLEISCHAUER, R. M. SHEWCHUK, A. E. SCHOELLER a M. BRETT. Phase formation and morphology control of niobium oxide nanopillars. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, 2011, sv. 176, č. 8, s.

- 626-632. DOI 10.1016/j.mseb.2011.02.005. ISSN 0921-5107. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510711000699>
- [118] FRANCISCO, M. S. P. a Y. GUSHIKEM. Synthesis and characterization of SiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> systems prepared by the sol-gel method: structural stability studies. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, sv. 12, č. 8, s. 2552-2558. DOI 10.1039/b200685e. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B200685E>
- [119] SIEBER, I., H. HILDEBRAND, A. FRIEDRICH a P. SCHMUKI. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium. *Electrochemistry Communications*, 2005, sv. 7, č. 1, s. 97-100. DOI 10.1016/j.elecom.2004.11.012. ISSN 1388-2481. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248104003066>
- [120] MOZALEV, A., M. SAKAIRI, I. SAEKI a H. TAKAHASHI. Nucleation and growth of the nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film. *Electrochimica Acta*, 2003, sv. 48, č. 20-22, s. 3155-3170. DOI 10.1016/S0013-4686(03)00345-1. ISSN 0013-4686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468603003451>
- [121] CHOI, J., J. H. LIM, J. LEE a K. J. KIM. Porous niobium oxide films prepared by anodization-annealing-anodization. *Nanotechnology*, 2007, sv. 18, č. 5. DOI 10.1088/0957-4484/18/5/055603. ISSN 0957-4484. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/Nano/18/055603>
- [122] VEDMEDENKO, E. Y. *Competing interactions and patterns in nanoworld*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2007. 202 s. ISBN 978-3-527-40484-1.
- [123] LU, Q., T. HASHIMOTO, P. SKELDON, G. E. THOMPSON, H. HABAZAKI a K. SHIMIZU. Nanoporous anodic niobium oxide formed in phosphate/glycerol electrolyte. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2005, sv. 8, č. 5, s. B17-B20. DOI 10.1149/1.1883865. ISSN 1099-0062. Dostupné z: <http://esl.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1883865>
- [124] SURGANOV, V. a A. MOZALEV. Planar aluminum interconnection formed by electrochemical anodizing technique. *Microelectronic Engineering*, 1997, sv. 37-8, č. 1-4, s. 329-334. DOI 10.1016/S0167-9317(97)00129-9. ISSN 0167-9317. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167931797001299>
- [125] WASA, Kiyotaka, Makoto KITABATAKE a Hideaki ADACHI. *Thin film materials technology : sputtering of compound materials*. Norwich, NY: William Andrew Pub., 2004. 518 s. ISBN 0-8155-1483-2.
- [126] MOZALEV, A., M. SAKAIRI a H. TAKAHASHI. Structure, morphology, and dielectric properties of nanocomposite oxide films formed by anodizing of sputter-deposited Ta-Al bilayers. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, sv. 151, č. 11, s. F257-F268. DOI 10.1149/1.1796445. ISSN 0013-4651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1796445>
- [127] MOZALEV, A. et al. Growth of multioxide planar film with the nanoscale inner structure via anodizing Al/Ta layers on Si. *Electrochimica Acta*, 2009, sv. 54, č. 3, s. 935-945. DOI 10.1016/j.electacta.2008.08.030. ISSN 0013-4686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468608010153>
- [128] SURGANOV, V. F., A. MOZALEV a I. MOZALEVA. Volume growth of anodic oxide and rate of electrochemical anodizing in oxalate electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 1995, sv. 68, č. 10, s. 1429-1433. ISSN 1070-4272.
- [129] NICO, C. et al. Sintered NbO Powders for Electronic Device Applications. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, sv. 115, č. 11, s. 4879-4886. DOI 10.1021/Jp110672u. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp110672u>
- [130] SÁ, A. I. de, C. M. RANGEL, Q. LU, P. SKELDON a G. E. THOMPSON. Anodic oxidation and dielectric behaviour of aluminium-niobium alloys. *Corrosion Science*, 2006, sv. 48, č. 8, s. 2203-2211. DOI 10.1016/j.corsci.2005.06.015. ISSN 0010-938X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X05002052>



- [131] HUMPHREYS, F. J. a M. HATHERLY. *Recrystallization and related annealing phenomena*. 2nd. Boston: Elsevier, 2004. 628 s. ISBN 0-08-044164-5.
- [132] GRACA, M. P. F., A. MEIRELES, C. NICO a M. A. VALENTE. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanosize powders prepared by sol-gel - Structure, morphology and dielectric properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, sv. 553, s. 177-182. DOI 10.1016/j.jallcom.2012.11.128. ISSN 0925-8388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838812021238>
- [133] LE VIET, A., M. V. REDDY, R. JOSE, B. V. R. CHOWDARI a S. RAMAKRISHNA. Electrochemical properties of bare and Ta-substituted Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanostructures. *Electrochimica Acta*, 2011, sv. 56, č. 3, s. 1518-1528. DOI 10.1016/j.electacta.2010.10.047. ISSN 0013-4686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468610014441>
- [134] MADOU, Marc J. *Fundamentals of microfabrication and nanotechnology*, 3rd edition, sv. 2, Manufacturing Techniques for Microfabrication and Nanotechnology. Boca Raton, FL: CRC Press, 2012. ISBN 978-1-4398-9530-6.
- [135] LAMBERTI, Carlo. *Characterization of semiconductor heterostructures and nanostructures*. 1st. Amsterdam; Oxford: Elsevier, 2008. 486 s. ISBN 978-0-444-53099-8.
- [136] KITTEL, Charles. *Introduction to solid state physics*. 8th. Hoboken, N.J.: Wiley, 2005. 680 s. ISBN 0-471-68057-5.
- [137] LVOVICH, Vadim F. *Impedance spectroscopy with application to electrochemical and dielectric phenomena*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2012. ISBN 978-0-470-62778-5.
- [138] FAIA, P. M., C. S. FURTADO a A. FEFFEIRA. AC impedance spectroscopy: a new equivalent circuit for titania thick film humidity sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2005, sv. 107, č. 1, s. 353-359. DOI 10.1016/j.snb.2004.10.021. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400504007178>
- [139] KAUR, M. et al. Detection of reducing gases by SnO<sub>2</sub> thin films: an impedance spectroscopy study. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2005, sv. 107, č. 1, s. 360-365. DOI 10.1016/j.snb.2004.10.024. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400504007208>
- [140] PYTLÍČEK, Zdeněk. Modeling of gas diffusion in the 3-D structured metal oxide nanofilm. In *Proceedings of the 22nd Conference STUDENT EEICT 2016*, Brno, 2016, NOVÁK, V. Ed. VUT v Brně, s. 640-644. ISBN 978-80-214-5350-0. Dostupné z: <http://eeict.feec.vutbr.cz/2016/sbornik/EEICT-2016-sborn%C3%ADk-komplet.pdf>
- [141] MOZALEV, A., M. BENDOVA, R. M. VAZQUEZ, Z. PYTLÍČEK, E. LLOBET a J. HUBÁLEK. Formation and gas-sensing properties of a porous-alumina-assisted 3-D niobium-oxide nanofilm. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2016, sv. 229, s. 587-598. DOI 10.1016/j.snb.2016.02.024. ISSN 0925-4005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400516301733>
- [142] MOZALEV, A., M. BENDOVÁ, Z. PYTLÍČEK a A. W. HASSEL. Free-standing WO<sub>3</sub> Nanotube Array Electrodes via the Porous-Alumina-Assisted Anodizing of W/Ti Layers. In *Proceedings of the 3rd International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies (ADEPT2015)*, Žilina, 2015, s. 104-107. ISBN 978-80-554-1033-3.
- [143] PYTLÍČEK, Z., M. BENDOVÁ, A. MOZALEV a J. HUBÁLEK. Device for controlled nanopillars growth using anodic aluminum oxide film as template. In *XIII. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků*, Mendelova univerzita v Brně, 2013 LITERA BRNO, s. 133-134. ISBN 978-80-7375-757-1.
- [144] MOZALEV, A., M. BENDOVA, R. HRDY, Z. PYTLÍČEK a J. HUBÁLEK. The formation of Self-organized 3-d Arrays of Semiconductor Metal-oxide Nanocolumns for Advanced Sensor Applications. In *Proceedings of the International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies*, University of Žilina, Slovakia, 2013, PUDIŠ, D. Ed., s. 7-10. ISBN 978-80-554-0689-3.
- [145] MOZALEV, A., R. M. VAZQUEZ, M. BENDOVA, Z. PYTLÍČEK, E. LLOBET a J. HUBÁLEK. Porous-alumina-assisted formation of 3-D nanostructured niobium oxide films for

- advanced sensing applications. *Eurosensors 2015*, 2015, sv. 120, s. 435-438. DOI 10.1016/j.proeng.2015.08.660. ISSN 1877-7058.
- [146] MOZALEV, A., **Z. PYTLÍČEK**, M. BENDOVA, R. M. VAZQUEZ, E. LLOBET a J. HUBÁLEK. 3-D nanostructured tungsten-oxide gas-sensing film via anodizing sputter-deposited Al/W metal layers. *SENSORS, 2015 IEEE* 2015, s. 170-173. DOI 10.1109/ICSENS.2015.7370205. ISSN 1930-0395. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7370205/>
- [147] MOZALEV, A., M. BENDOVA, F. GISPERT-GUIRADO, **Z. PYTLÍČEK** a E. LLOBET. Metal-substrate-supported tungsten-oxide nanoarrays via porous-alumina-assisted anodization: from nanocolumns to nanocapsules and nanotubes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, sv. 4, č. 21, s. 8219-8232. DOI 10.1039/c6ta02027e. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6TA02027E>
- [148] PRIKRYLOVA, K., J. DRBOHLAVOVA, V. SVATOS, I. GABLECH, L. KALINA a **Z. PYTLÍČEK**. Fabrication of highly ordered short free-standing titania nanotubes. *Monatshefte Fur Chemie*, 2016, sv. 147, č. 5, s. 943-949. DOI 10.1007/s00706-016-1679-9. ISSN 0026-9247. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00706-016-1679-9>
- [149] PRIKRYLOVA, K., J. DRBOHLAVOVA, **Z. PYTLÍČEK**, V. SVATOS a J. HUBÁLEK. Self-Organized Tio2 Nanotube Arrays and the Mechanism of Tube Growth. In *Nanocon 2015: 7th International Conference on Nanomaterials - Research & Application*. 2015, s. 260-264. ISBN 978-80-87294-63-5.
- [150] **PYTLÍČEK, Z.**, I. GABLECH, J. PRÁŠEK a J. HUBÁLEK. Device for automatic characterization of semiconductor gas sensors. In *XII. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků*, Brno, 2012 LITERA BRNO, s. 197-199. ISBN 978-80-7375-618-5.

## Curriculum Vitae

Jméno: Zdeněk Pytlíček  
 Narozen: 17. srpna 1983 v Brně  
 Kontakt: zdenek.pytlícek@ceitec.vutbr.cz



### Vzdělání

- 2010 – dosud **Vysoké učení technické v Brně – Ústav mikroelektroniky**  
 Postgraduální doktorské studium, obor Mikroelektronika  
 Státní doktorská zkouška vykonána v červnu 2012
- 2008 – 2010 **Vysoké učení technické v Brně – Ústav mikroelektroniky**  
 Magisterské studium, obor Mikroelektronika  
 Státní zkouška vykonána v červnu 2010  
 Název diplomové práce: Senzory plynů, jejich konstrukce a testování
- 2005 – 2008 **Vysoké učení technické v Brně – Ústav mikroelektroniky**  
 Bakalářské studium, obor Mikroelektronika a technologie  
 Státní zkouška vykonána v červnu 2008  
 Název bakalářské práce: Elektrochemická analytická zařízení pro měření s tlustovrstvými senzory

### Praxe

- 2014 – dosud Vysoké učení technické v Brně CEITEC - Středoevropský technologický institut  
 Výzkumný pracovník – člen řešitelského týmu
- 2008 – 2015 Vysoké učení technické v Brně / Ústav mikroelektroniky  
 Technicko-hospodářský pracovník
- 2010 – 2014 AZP Brno s.r.o.  
 Vývoj HW a SW určeného pro platební systémy založené na RFID technologiích

### Dovednosti a znalosti

Angličtina (B2), Němčina (A1)  
 Návrh analogových a digitálních elektronických obvodů a systémů  
 Programátor (C, C++, C#, ASP.NET, XHTML, PHP, CSS, SQL, LabView)  
 Grafické programy (Adobe Photoshop, Adobe Illustrator, 3ds Max)  
 CAD/CAE programy (OrCAD PSpice, ANSYS, COMSOL, SolidWorks, Eagle)  
 Pokročilá materiálová analýza (SEM, EDX, EIS)

### Odborné stáže a kurzy

- 09/2013 Dvoutýdenní stáž na TU Ilmenau, Ilmenau, Německo  
 Výzkum v oblasti mikro a nanoobrábění s využitím nejmodernějších technologií (FIB, AFM, XPS, RIE/DRIE, NIL) a modifikace nanostrukturovaných materiálů SnO<sub>2</sub> a TiO<sub>2</sub>
- 07/2013 Měsíční stáž na Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, Španělsko  
 Výzkum v oblasti senzorů plynů s nanostrukturovanou citlivou vrstvou